

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

E.A.P. DE INGENIERIA QUÍMICA

**Control de efluentes cianurados mediante la oxidación
con Peroxido de Hidrogeno en un laboratorio de análisis
de minerales**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico

AUTOR

Christian Guillermo Arévalo Sánchez

ASESOR

Ms. Raymundo Erazo Erazo

Lima – Perú

2011

Con mucha admiración el Jurado Calificador:

Presidente del Jurado
PhD. Ricardo Lama Ramírez

Primer Miembro del Jurado
Ms. José Manuel García Pantigoso

Asesor
Ms. Raymundo Erazo Erazo.

A Vikitoya, quien me educó en la Fe a un Dios único; a Guillermo, Sara y Diana, mis padres y hermana respectivamente por su apoyo y comprensión incondicional; a mi esposa, por transmitirme la perseverancia; a mi asesor, por su voluntad desinteresada; a los que están, los que no están y los que siguen contribuyeron en mi formación; a Luis y Orlando con quienes emprendimos ésta aventura, de todo corazón Gracias.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. RESUMEN	2
2. INTRODUCCION	4
3. ANTECEDENTES	6
4. GENERALIDADES	8
4.1 Lugar donde se desarrolla	8
4.2 Justificación	9
4.3 Objetivos	10
4.3.1 Objetivo General	10
4.3.2 Objetivo Especifico	10
4.4 Tecnología a Utilizar	11
5. PRINCIPIOS TEORICOS	13
5.1 El Cianuro	13
5.2 Terminología	17
5.2.1 Ión Cianuro	17
5.2.2 Acido Cianhidrico Molecular	17
5.2.3 Compuestos Simples de Cianuro	17
5.2.4 Compuestos complejos de Cianuro	18
5.2.5 Organocianuros	18
5.2.6 Cianuro libre	18
5.2.7 Cianuro Total	19
5.2.8 Cianuro Disociable en acido débil	19
5.3 Química del Cianuro y de los Compuestos del Cianuro	19
5.3.1 Cianuro de Hidrógeno	19
5.3.2 Cianuros Simples	21
5.3.3 Cianuros Complejos	22
5.3.4 Disociación e Intercambio	23
5.3.5 Precipitados Metal – Cianuro de Complejos Metálicos	24
5.3.6 Productos de Descomposición y Compuestos Afines	25
5.3.6.1 Cianato	25
5.3.6.2 Tiocianato	26
5.3.6.3 Amoniacó	28
5.3.7 Lixiviación de Metales Preciosos	29
5.3.7.1 Minerales Sulfurados	32
5.3.7.2 Minerales de Cobre	33
5.3.7.3 Minerales de Hierro	35
5.3.7.4 Minerales de Zinc	36
5.3.7.5 Minerales de Arsénico y Antimonio	38
5.3.8 Procesos de Flotación	39
5.3.9 Tecnologías en el Tratamiento del Cianuro	40
5.3.9.1 Adsorción por Carbón Activado	40
5.3.9.2 Procesos Biológicos	40
5.3.9.3 Proceso INCO	41

5.3.9.4 Cloración Alcalina	41
5.3.9.5 Degradación Utilizando Peróxido de Hidrógeno	42
6. METODOLOGIA E INGENIERIA	44
6.1 Metodología	44
6.1.1 Método de Degradación del Cianuro	44
6.1.2 Métodos Volumétricos	46
6.1.3 Método Diferencial para la determinación de las Variables Cinéticas	48
6.1.4 Método Costo Efectividad	49
6.2 Ingeniería	49
6.2.1 Condiciones del Mecanismo de Reacción	49
6.2.1.1 Caracterización del Residuo a Tratar	50
6.2.1.2 Caracterización el Proceso	51
6.2.1.3 Análisis Estequiométrico	51
6.2.1.4 Análisis Termodinámico	52
6.2.2 Desarrollo del Modelo Cinético	53
6.2.3 Diseño del tanque Reactor con Agitador	56
7. DESARROLLO	61
7.1 Planteamiento del problema	61
7.1.1 Identificación de la Oportunidad de Mejora	61
7.1.1.1 Tormenta de Ideas	61
7.1.1.2 Técnicas de Votación	62
7.1.2 Descripción del Problema	63
7.2 Análisis y selección de Tecnologías	65
7.3 Descripción de la Oportunidad de mejora	66
7.4 Hipótesis	69
8. EXPERIMENTACION Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	70
8.1 Experimentación	70
8.1.1 Materiales y equipos	70
8.1.2 Condiciones base	71
8.1.3 Condiciones previas para el análisis	71
8.1.4 Procedimiento para las pruebas de banco o Laboratorio	72
8.2 Discusión de Resultados	84
9. EVALUACION ECONOMICA DEL PROYECTO	86
9.1 Análisis Costo Efectividad	86
9.2 Valor Actual de Costo (VAC)	86
10. OBSERVACIONES CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	88
10.1 Observaciones	88
10.2 Conclusiones	89
10.3 Recomendaciones	90
BIBLIOGRAFIA	93

ANEXOS

A. Propiedades Físicas y Químicas de Algunos Cianuros Simples	96
B. Solubilidad de Metales y Minerales en Soluciones de Cianuro	97
C. Titulaciones	98
D. Evaluación Económica	102
E. Gráficos $f(x)$ vs. Tiempo cuando α va de 0.1 a 1.0	106
F. Tratamiento Estadístico de los Datos Experimentales	117
G. Overwives	122
- Cyanide detoxification with peroxide using the Degussa process.	
- Destruction by cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries From low bearing sulphidic gold ores.	

INDICE DE CUADROS

1. Especies relacionadas al cianuro	14
2. Reacciones comunes de cianuro	16
3. Escrutinio de votación	62
4. Mapeo de proceso de dilución de residuos cianurados	63
5. Análisis y selección de tecnologías	65

INDICE DE FIGURAS

1. Equilibrio cianuro de hidrogeno – ion cianuro	20
2. Ilustración del proceso de lixiviación de cianuro	30
3. Diseño batch del reactor agitador acoplado a un motor de 1 HP	60

INDICE DE FLUJOGRAMAS

1. Proceso actual de eliminación de cianuro	64
2. Proceso mejorado de eliminación del efluente cianurado	68

INDICE DE TABLAS

1. Cantidades de los reactivos en la prueba banco	73
2. Datos experimentales para el estudio y la determinación de los parámetros Cinéticos	75
3. Porcentaje de destrucción de cianuro en el tiempo	78
4. Análisis por mínimos cuadrados	79
5. Conversión de reactivo A en el tiempo	80
6. Análisis por software matemático	81
7. Tablas de coeficiente de regresión para cada α	83
8. VAC,ICE para modelos presentados	87

INDICE DE GRAFICOS

1. Concentración vs tiempo	75
2. Gráficos $f(x)$ vs. Tiempo para $\alpha = 0.2$ y $\beta = 1.8$	82

1. RESUMEN

La operación de oxidación de los efluentes de cianuro en el laboratorio, han ayudado a corroborar información preliminar con respecto al método de degradación utilizado. Los estudios y datos presentados por DEGUSSA y OCEVIC han ayudado a plantear y sentar las bases para el método en mención y en el desarrollo de ésta investigación.

Como primer paso esbozamos los parámetros termodinámicos y cinéticos en base a una serie de corridas. De las experiencias determinamos que el sistema se caracteriza por ser abierto, homogéneo y de una sola fase, el proceso es isocórico, isobárico, isotérmico y adiabático, aunque exista una pequeña gradiente de temperatura la que se desprecia en el análisis final. Mientras que el equilibrio termodinámico se rompe al existir un cambio en las concentraciones de los componentes que conforman el sistema al paso del tiempo. Con los datos obtenidos en las corridas de oxidación de los efluentes en el laboratorio, definimos que el modelo matemático que determina la reacción es un polinomio de segundo grado, a partir de él, mediante un análisis de mínimos cuadrados y aplicando un programa de análisis numérico encontramos los parámetros cinéticos; así la reacción de oxidación presenta un mecanismo de segundo orden con un $\alpha = 0.2$ y $\beta = 1.8$ y cuya constante cinética es $K = 0.022 \text{ s}^{-1}/\text{mol.L}$ confirmando la hipótesis planteada que la reacción es de segundo orden y no elemental.

El método nos ayuda a degradar cianuro a concentraciones menores de los 100ppm., es decir, reducir la concentración de emisiones cianuradas hasta en un 75% lo que equivale a unos 232.4 Kg de cianuro destruido al año.

El proceso de eliminación de cianuro que se realiza normalmente en el laboratorio demuestra que no existe ningún costo por tecnología de tratamiento más solo los gastos por capital de trabajo que incluye el agua por procesos de dilución y la mano de obra cuantificado en horas hombre. Con el estudio técnico – económico del proceso (como proyecto) hemos demostrado que degradar cianuro en efluentes es posible haciendo una sola inversión de \$2865.61 en el primer periodo de operación es decir el año 0 el cual comprende estudio, implementación e instalación del proyecto.

Así el VAC para el proceso convencional para un periodo de 10 años es de \$27181.67 vs el VAC para el proceso implementado con una nueva tecnología en el mismo periodo de operación que es \$12664.23. Por lo tanto el ICE para nuestro proyecto se perfila en 5.45 \$/Kg. de cianuro destruido vs un ICE de 27181.67 \$/kg de cianuro para un proceso de dilución, es decir, sin tecnología de tratamiento, esto justamente porque en éste tipo de procesos no existe destrucción de cianuro alguno.

2. INTRODUCCION

Los efluentes cianurados, son subproductos de nuestros procesos y operaciones que tienen el potencial de influir negativamente en los suelos, aguas superficiales y subterráneas, debido a que el cianuro es un compuesto toxico inhibidor del metabolismo celular. Por lo tanto los efluentes que contienen cianuro no pueden ser liberados al ambiente sin antes pasar por un tratamiento que reduzca sus contenidos a niveles permisibles.

El proceso de degradación de cianuro presenta diversas alternativas como: La degradación natural, la adsorción por carbón activado, el tratamiento biológico, el proceso INCO (SO_2 -AIRE) y la oxidación con peróxido de hidrogeno entre otros.

En ésta oportunidad nos remitiremos a la oxidación del cianuro con peróxido de hidrogeno, por ser el método elegido a través de un análisis de alternativas.

Una reacción de reducción – oxidación (REDOX), consiste en ceder átomos de oxigeno por medio del agente oxidante a otro compuesto, ion o elemento que lo necesite llamado agente reductor.

El proceso de oxidación pasa por conocer la cinética, la fisicoquímica y la termodinámica de la reacción para poder diseñar el reactor en el cual se llevara a cabo la detoxificacion de nuestros efluentes cianurados. El reactor nos ayudara a oxidar el cianuro como efluente eliminándolo a concentraciones menores a 100 ppm.

Hay que tener en consideración que estos residuos no reciben tratamiento previo en la actualidad, solo son diluidos con agua teniendo como desechos efluentes con concentraciones de cianuro mayores a los 4000ppm.

Aun en estado diluido el cianuro es un contaminante poderoso porque solo esta diluido más no detoxificado implicando con el tiempo sanciones económicas

Si bien es cierto en el Perú no existe un ente fiscalizador y tampoco una norma que regule los límites permisibles para los vertidos en los laboratorios de ensayos, no obstante, existe legislaciones para el sector minero la cual nos sirve de base para trazarnos las concentraciones finales de cianuro en el efluente a la que debemos llegar.

El proyecto que estamos presentando es de tipo medio ambiental por lo que el método de costeo a utilizar es el de Costo-Efectividad. Así que por el lado de los réditos económicos recién se podría empezar a hablar una vez que en nuestro país exista una legislación que haga cumplir y respetar los desechos vertidos por las industrias, para las cuales las multas se incrementarían.

Es verdad también que en nuestro país la cultura ambiental está en proceso, pero no hace falta ir muy lejos para saber que las realidades latinoamericanas se empiezan a ajustar (léase ley general de aguas y vertidos CONAMA-CHILE) y que en un plazo muy corto tendremos leyes muy estrictas en funcionamiento.

3. ANTECEDENTES

A inicios de la década del setenta, la única forma de tratar residuos de la industria minera era la degradación natural de los desechos de las canchas de relaves. Hasta la fecha, este método sigue siendo el más común, aunque ahora con más frecuencia se complementa con otros procesos.

Dada la importancia que ha adquirido la preservación del medio ambiente, muchas instalaciones mineras nuevas y las ya existentes tuvieron que diseñar y construir sistemas de tratamiento para los desechos con contenido de cianuro.

La clorinación alcalina fue el primer proceso químico que se utilizó a escala comercial para tratar cianuro contenido en los desechos mineros. El siguiente avance significativo fue la introducción del proceso Inco-SO₂. **El tercer método que obtuvo aceptación comercial fue la oxidación con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) desarrollado por Degussa y DuPont.** El alto costo del peróxido de hidrógeno evitó la difusión de su uso en la industria minera. Sin embargo con la expansión de la capacidad de producción de éste reactivo en Norteamérica para su aplicación en la industria de la pulpa del papel, el proceso se ha hecho más competitivo.

En el Perú la eliminación de residuos de cianuro de operaciones mineras se ha realizado exclusivamente por degradación natural. Sin embargo en la actualidad prácticamente todas las plantas de cianuración vienen desarrollando experimentalmente algún método de tratamiento de relaves o soluciones.

Desde hace más de un siglo, el cianuro ha sido el principal reactivo químico utilizado por la industria minera para la producción de oro. Es una sustancia química peligrosa que requiere de cuidadosas prácticas de manejo. Las minas de oro continúan utilizándolo por cuanto no existen otras alternativas que sean al mismo tiempo comercialmente viables y sanas para el medio ambiente.

Durante todo este tiempo en el que se ha utilizado el cianuro como sustancia química de gran utilidad para el mundo minero, se han producido catástrofes con irreparables pérdidas. Aquí solo algunas que han sido reportadas a nivel mundial.

En enero de 2000 en Sasar-Rumania (la catástrofe de BAIA MARE) la descarga por accidente de grandes cantidades de soluciones de cianuro y colas de la mina AURUL, resulto en una alta contaminación del río Danubio y el río Tisza que las recibió, afectando el suministro de agua potable de mas de 2.5 millones de personas en países como Hungría, la ex Yugoslavia, Bulgaria, Ucrania y otros alterando además las actividades económicas de mas de un millón y medio que viven del turismo, la agricultura y la pesca. Este incidente tuvo el efecto de concientizar dramáticamente a los gobiernos, los organismos internacionales, la industria y al público en general sobre el peligro que representa para el medio ambiente la utilización del cianuro.

En Diciembre de 1992 la catástrofe de Summitville, en Colorado-EE. UU, por derrame de cianuro y metales pesados, la compañía quebró dejando daños ambientales cuya reparación se estiman en 150 millones de dólares, eliminó la vida acuática a lo largo de 27 Km. del río Alamosa.

En 1992 Carolina del Sur (EEUU) más de 11000 peces muertos en 80 Km. por derrame de Cianuro.

En 1994 en Sudáfrica 10 mineros murieron al ser cubiertos por un mezcla de barro cianurado cuando cedió una barrera de un dique de relave.

En 1995 en Guyana, mas de 3.2 millones de litros de solución de cianuro se volcaron al Río Essequibo. La OPS demostró que murió la vida acuática a lo largo de 4 Km.

En 1998 en Dakota del sur (EEUU), se derramaron 7 toneladas de solución de cianuro, con la consecuente muerte de peces y vida acuática.

De otro lado el proceso de degradación de cianuro pasa por diversos procesos alternativos de destrucción como: la degradación natural, los procesos de oxidación, la adsorción por carbón activado, el tratamiento biológico y otros, los cuales se aplican con ciertas limitaciones o conociendo las características de la solución a tratar.

4. GENERALIDADES

4.1. LUGAR DONDE SE DESARROLLA

El presente trabajo-tesis, titulado “Control de efluentes Cianurados mediante la oxidación con Peróxido de Hidrogeno en un Laboratorio de Análisis de Minerales” se desarrolló en las instalaciones de los laboratorios de MINERALS SERVICES de la empresa SGS DEL PERU, que se encuentran ubicadas en el edificio principal de la avenida Elmer Faucett 3395 Callao.

Dichos laboratorios cuentan con tres áreas definidas, en las que el uso del cianuro de sodio está presente en los análisis diarios.

Las áreas son: Exploración, Concentrados e Instrumentación Inorgánica.

El cianuro de sodio es uno de los insumos más utilizados en un laboratorio de análisis de minerales, siempre y cuando éste también se dedique al análisis y reporte de elementos como el oro, el cobre y la plata principalmente.

Los compuestos de cianuro poseen un gran número de propiedades beneficiosas en el ámbito minero, lo que ha dado lugar a su producción comercial y aplicación industrial.

El cianuro de sodio es el compuesto de cianuro que se utiliza con mayor frecuencia en dicho ámbito, se obtiene por reacción del hidróxido de sodio con el cianuro de hidrogeno. Es un gran lixiviante, es por esta característica que se lo utiliza como extractor principal de elementos preciosos.

En el laboratorio de Minerals Services se sigue la misma técnica de lixiviación utilizado en campo, ya sea por método propio, es decir diseñado y desarrollado por el laboratorio y validado por organismos internacionales, o por métodos exclusivos asignados por el cliente. De todas maneras el modo general consta en pesar las muestras ya sean de exploración o concentrados y dispensarlas con soluciones que pasan por concentraciones varias entre 0.085%, 0.1%, 0.3%, 3.0% w/v de cianuro de sodio, para que después de un tiempo de agitación en la cual se produce el efecto lixiviante, se

separa la fase sólida de la líquida siendo ésta última la solución madre que será cuantificada en un equipo de absorción atómica.

Por lo tanto los desechos cianurados provendrían de las áreas donde se lixivian (exploración y concentrados) y del área de cuantificación (instrumentación inorgánica o absorción atómica), es decir una vez leídas las muestras se desechan. Estos desechos van a almacenarse en bidones de aproximadamente 40 litros de capacidad para luego de un proceso de dilución sean desechados al alcantarillado público.

Este proceso solo nos garantiza una reducción en la concentración de cianuro, más no la eliminación de compuestos como el ácido cianhídrico o la degradación a concentraciones muchos menores.

En el laboratorio de Minerals Services, se trabajan aproximadamente 3500 muestras mensuales de clientes varios, teniendo entre los meses de marzo a noviembre temporadas altas donde las muestras pueden llegar a los 6000 por mes. Es así que el promedio anual de muestras analizadas bordea las 45000 de las cuales, un 40% pasan por procesos de lixiviación cianurada.

4.2. JUSTIFICACION

El cianuro libre y los compuestos cianurados son subproductos de nuestros procesos y operaciones diarias, los cuales tienen el potencial de influir negativamente en los suelos, aguas superficiales y subterráneas.

El laboratorio de minerales de SGS DEL PERU, no cuenta con un sistema eficiente para el tratamiento de residuos líquidos cianurados, ellos solo son diluidos y no se destruye el ion cianuro los que son vertidos al desagüe. Esto implicaría sanciones de índole económica y poca performance de calidad y medio ambiente.

Por lo tanto, se justifica el proyecto por las siguientes razones:

Costo y tiempo: Disminución del costo y tiempo en la degradación y eliminación del efluente cianurado.

Cantidad de muestras: El número de muestras que requieren el uso de cianuro es apreciable, por lo que el volumen de residuos cianurados es significativo.

Sanciones: Evitaríamos costos por sanción económica

Mejora continua: Mejoraríamos nuestra performance en calidad y medio ambiente, siendo una empresa líder en prestar servicios de análisis donde sus emisiones y efluentes pasan por tratamientos para mitigar la contaminación ambiental.

4.3. OBJETIVOS

4.3.1. OBJETIVO PRINCIPAL

Diseñar un sistema de detoxificación de los efluentes cianurados del laboratorio de minerales para su eliminación sin riesgo de contaminación, manteniendo el efluente dentro de los límites permisibles.

4.3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- 1.- Implementar una nueva tecnología para el tratamiento de nuestros efluentes lograría complementar nuestro sistema de eliminación de emisiones y efluentes haciéndolos menos tóxicos.
- 2.- Afianzar nuestros objetivos ambientales que está dentro del marco de la política de seguridad de la empresa.
- 3.- Disminuir los costos del tratamiento de los efluentes cianurados.

4.4. TECNOLOGIA A UTILIZAR

Hace aproximadamente 25 años, DEGUSSA comenzó a desarrollar un nuevo proceso para la desintoxicación de cianuro con PEROXIDO DE HIDROGENO.

En la actualidad muchas plantas en diversas áreas de la industria las están aplicando. Este papel desarrollado por DEGUSSA, describe una nueva aplicación en el tratamiento de relaves en minas de oro como la desarrollada en Ok Tedi Mining Limited.

El desarrollo del trabajo fue dividido en dos etapas.

La primera etapa consistió en desarrollar el “testwork” a escala de banco o laboratorio de los relaves obtenidos por el proceso de lixiviación en las menas de la mina Ok Tedi para luego llevarlos al laboratorio donde se ensayarán a las mismas condiciones y tan cercanos sea posible a aquellos esperados en la práctica. Como un programa, el testwork se ha convertido en un esencial precursor para la planificación de plantas de detoxificación ya que es común la variación en la composición de los relaves de diferentes lugares.

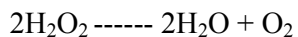
La segunda etapa implicó la instalación del equipo de control de procedimientos en un transportable (laboratorio rodante) para ser llevados al lugar de planta en Papua Nueva Guinea, donde el proceso debía ser probado utilizando los relaves del plan piloto en un caudal de $3 \text{ m}^3 / \text{h}$.

Los resultados en la planta piloto, corrieron desde Noviembre de 1983 hasta Marzo de 1984, confirmando los resultados del trabajo en el laboratorio.

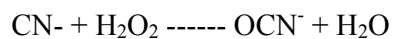
EL PROCESO DEGUSSA:

La habilidad del peróxido de hidrógeno para oxidar el cianuro a productos no tóxicos, es ampliamente conocido y usado en procesos que utilizan secuencias batch en el tratamiento de efluentes en las diferentes industrias.

El uso del peróxido de hidrogeno es excepcionalmente favorable desde el punto de vista medioambiental, ya que durante la reacción, no existe la formación de productos tóxicos, aun así hubiera un exceso de agente oxidante no tiene éste un efecto negativo en las descargas o productos finales del proceso, porque se descompone en sustancias inofensivas como son agua y oxígeno molecular.



El peróxido de hidrogeno oxida al cianuro a iones cianato en un solo paso mientras el pH se mantenga entre 10.5 y 11



5. PRINCIPIOS TEORICOS

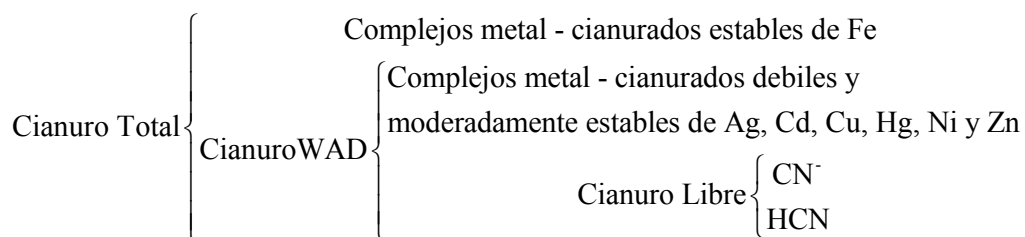
5.1. EL CIANURO

El término cianuro sirve para designar a una familia de compuestos químicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace triple. La familia del cianuro comprende un grupo de compuestos inorgánicos que se caracterizan por la presencia del grupo $\text{-C}\equiv\text{N}$. Los compuestos orgánicos que contienen éste grupo se denominan nitrilos.

El cianuro puede ser un gas incoloro como el cianuro de hidrógeno (HCN), o el cloruro de cianógeno (ClCN), o encontrarse en forma de cristales como el cianuro de sodio (NaCN) o el cianuro de potasio (KCN).

El cianuro se describe con un olor a “almendras amargas”, pero no siempre emana olor y no todas las personas pueden detectarlo. Además el límite de detección del olor es cercano a la concentración donde comienza a ser tóxico.

El cianuro puede presentarse de muchas formas y la clasificación de estos puede hacerse como sigue: Cianuro total, Cianuro WAD Y Cianuro libre.



Algunas especies relacionadas al Cianuro pueden observarse en el siguiente cuadro.

CUADRO N° 1

Especies Relacionadas al Cianuro

Anión Cianuro	CN ⁻
Acido Cianhídrico	HCN
Complejo Metal-Cianuro	Metal-CN
Cianato	CON ⁻
Tiocianato	SCN ⁻
Tiosulfato	S ₂ O ₃ ⁻
Catión Amonio	NH ⁴⁺

La palabra cianuro tiene connotaciones negativas debido a que muchos de sus compuestos presentan propiedades sumamente tóxicas o letales, como lo demuestra su aplicación en venenos. El cianuro es una sustancia química, que actúa como tóxico a través de la inhibición de ciertas proteínas mitocondriales bloqueando el Ciclo de Krebs, sistema central del proceso de respiración celular. Si bien su efectividad a bajas concentraciones es fulminante, el individuo muere bajo dolorosos espasmos y convulsiones que pueden tardar entre diez segundos a unos minutos. También es conocido por su denominación militar AN (para el cianuro de hidrógeno) y CK (para el cloruro de cianógeno).

El cianuro de hidrógeno, bajo el nombre de Zyklon B, se utilizó como agente genocida por los alemanes durante la Segunda Guerra Mundial. Según lo indican varios informes, es posible que el cianuro de hidrógeno gaseoso haya sido utilizado junto con

otros agentes químicos contra los habitantes de la ciudad kurda de Halabja, al noreste de Irak, durante la Guerra Irán-Irak en la década de 1980.

La combustión de un gran número de sustancias naturales y sintéticas como la lana, seda, acrílicos y poliuretanos produce desprendimiento de cianuro de hidrógeno. Se cree que el envenenamiento por cianuro sea una de las principales causas mortales entre las víctimas de los incendios.

Algunas reacciones comunes con el cianuro pueden verse en el cuadro N°2.

Los compuestos de cianuro poseen un gran número de propiedades beneficiosas, lo que ha dado lugar a su producción comercial y aplicación industrial. Es un subproducto de la fabricación de fibras acrílicas, o bien generado por la combinación de gas natural con amoníaco. Su fabricación primaria es de 1,4 millones de toneladas y se produce en EE. UU., Inglaterra y Alemania. La industria minera y del plástico en general consume el 82% del cianuro producido en el mundo.

Su uso está basado principalmente en las áreas industrial, minero, en la galvanoplastia de electrodeposición de zinc, oro, cobre y especialmente plata.

La minería lo utiliza para hidrometalurgia en solución a base de agua para extraer y recuperar metales como el oro y la plata mediante el proceso llamado lixiviación, que sustituyó al antiguo método de extracción por amalgamado de metales preciosos con mercurio.

CUADRO N° 2

Reacciones Comunes de Cianuro

Disociación	$\text{NaCN} \text{ ----- } \text{Na}^{2+} + \text{CN}^-$ $\text{HCN} \text{ ----- } \text{H}^+ + \text{CN}^-$
Complejos	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^- \text{ ----- } \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$
Volatilización	$\text{HCN}(\text{aq}) \text{ ----- } \text{HCN}(\text{l})$
Oxidación	$2\text{CN}^- + \text{O}_2 \text{ ----- } 2\text{CNO}$
Fotólisis	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{ ----- } \text{Fe}^{2+} + 6(\text{CN})^-$
Tiocianatos	$\text{S} + \text{CN}^- \text{ ----- } \text{SCN}^-$

El cianuro de sodio es el compuesto de cianuro que se utiliza con mayor frecuencia en la industria minera, seguido del cianuro de calcio. El cianuro de sodio se obtiene por reacción de hidróxido de sodio con el cianuro de hidrógeno.

Las concentraciones de los compuestos sintéticos de cianuro que se emplean en los procesos industriales son muchos mas elevadas que aquellas que se encuentran en la naturaleza y son tóxicos para una serie de organismos. En consecuencia, el empleo industrial de los compuestos de cianuro debe ser controlado, con el fin de evitar su descarga en concentraciones que excedan la capacidad de asimilación del medio ambiente.

La Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE. UU. (EPA) regula los niveles permitidos de cianuro en el agua potable. El nivel máximo de cianuro permitido en el agua potable es 0.2 partes de cianuro por millón de partes de agua (0.2 ppm). La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EE. UU. (OSHA, por sus siglas en inglés) ha establecido un límite para el cianuro de hidrógeno y la mayoría de las sales

de cianuro de 10 partes de cianuro por un millón de partes de aire (10 ppm) en el aire del trabajo.

5.2. TERMINOLOGIA

En el ECOLOGICAL ANALYSTS INC. (1979), se resume la terminología que describe al cianuro y a sus compuestos.

5.2.1. ION CIANURO (CN⁻)

Este término se refiere únicamente el anión libre CN⁻ en solución.

5.2.2. ACIDO CIANHIDRICO MOLECULAR (HCN)

Es una molécula neutra a la que se denomina ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno.

5.2.3. COMPUESTOS SIMPLES DE CIANURO

Son compuestos iónicos que se disocian directamente en el agua liberando un catión y un Ion cianuro. Son sales que proviene de reacciones ácido-base por ejemplo cianuro de sodio.

5.2.4. COMPUESTOS COMPLEJOS DE CIANURO

Son compuestos que se disocian en el agua liberando un catión y un anión que contiene Ion cianuro. El anión, denominado complejo, puede seguir disociándose produciendo en última instancia un catión y varios iones cianuro (por ejemplo, el $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ o tricianocuprito).

5.2.5. ORGANOCIANUROS

Son compuestos orgánicos que contienen el grupo $-\text{C}=\text{N}$; se los denomina nitrilos o cianuros. Las cianhidrinas ($\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$) y los glucósidos cianogénicos ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{OR}_3)\text{CN}$) son nitrilos que pueden liberar iones cianuro en condiciones apropiadas, de ahí que presenten un comportamiento análogo al de los cianuros simples. Otros organocianuros, como el acrilonitrilo (CH_2CHCN) y el acetonitrilo (CH_3CN), se degradan para producir sus respectivos ácidos y amoníaco, mostrando en consecuencia un comportamiento diferente de las formas inorgánicas del cianuro.

5.2.6. CIANURO LIBRE

Esta denominación comprende tanto al ácido cianhídrico molecular (HCN) como al ion cianuro (CN^-). Esta terminología se emplea tanto para la descripción analítica del cianuro como para evaluar su toxicidad.

5.2.7. CIANURO TOTAL (TCN)

Se denomina así a todos los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El "cianuro total real" de una solución puede o no concordar con el "cianuro total" determinado por una técnica analítica particular. En la práctica, la cuantificación del cianuro total depende del método analítico empleado.

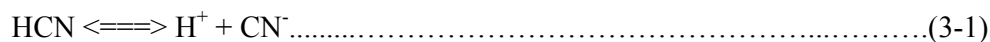
5.2.8. CIANURO DISOCIABLE EN ACIDO DEBIL (CN-WAD)

Es un término analítico utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo, con un ácido débil, normalmente a pH 4.5

5.3. QUIMICA DEL CIANURO Y DE LOS COMPUESTOS DE CIANURO

5.3.1 CIANURO DE HIDROGENO

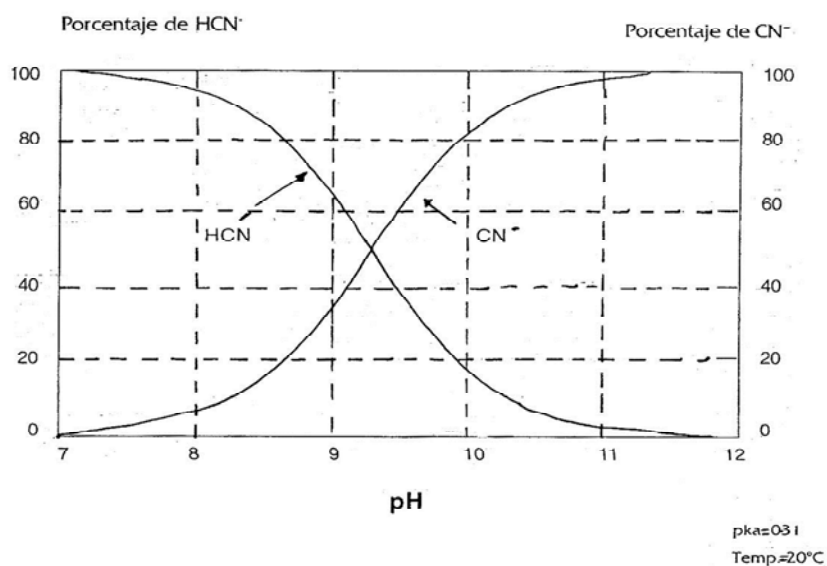
El cianuro de hidrógeno (HCN) o ácido cianhídrico es un líquido o gas incoloro con un punto de ebullición de 25.7°C. Se trata de un ácido débil, altamente soluble en agua, con una constante de disociación de 4.365×10^{-10} y un $pK_a = 9.31$ a 20°C (según Broderius, 1970) para una reacción de equilibrio de:



En la Figura N° 1 se muestra las concentraciones de HCN y del ion CN⁻ en función del pH. Sólo el CN⁻ forma complejos con metales y únicamente el HCN es volátil a partir de soluciones acuosas.

FIGURA N°1

Equilibrio Cianuro de Hidrogeno – Ion Cianuro



El pKa del HCN disminuye con un aumento de la temperatura, llegando a un pKa = 8.88 a 40°C.

A pH 7.0 y 20°C, más del 99% de cianuro libre se halla presente en la solución en forma de HCN.

La ley de Henry, describe la concentración de HCN gaseoso en el aire, en contacto con una solución acuosa de HCN.

$$y^* = Hx \dots \dots \dots (3.2)$$

Donde:

y^* = presión parcial del HCN en la fase gaseosa

x = fracción molar del HCN en la fase líquida

H = constante de Henry, atm/fracción molar de HCN

Avedisian y sus colaboradores (1983) determinaron que la constante H a 25°C fluctuaba entre 5.7 y 6.6 para las soluciones sintéticas de lixiviación, descendiendo a 4.5 para una solución proveniente de un espesador de zinc.

La presencia de otras especies químicas parece reducir la presión del HCN que se encuentra en contacto con las soluciones, pues el HCN puede reaccionar en solución con estas especies.

Con el fin de determinar la presión del HCN gaseoso en equilibrio con una solución dada, debe combinarse el cálculo de la Ley de Henry con un estimado de la concentración del HCN no disociado en solución, utilizando para ello la constante de disociación. De éste modo, la volatilización del cianuro proveniente de la solución (como en la "degradación natural") depende del pH. Por ejemplo, una solución que contenga 100 mg/L de CN^- tendría una concentración de equilibrio de HCN gaseoso de 20 ppm para un pH de 10.5 y de 423 ppm para un pH de 8.0.

5.3.2 CIANUROS SIMPLES

Los cianuros simples son sales formadas por la reacción del cianuro de hidrógeno con una base como NaOH o $Ca(OH)_2$. Los cianuros simples se disocian en agua formando ion cianuro y cationes metálicos solubles:



El CN⁻ puede entonces hidrolizarse para formar HCN y OH⁻, de la siguiente manera:



El cianuro de sodio (NaCN) y el cianuro de calcio (Ca(CN)₂) son cianuros simples que se utilizan comúnmente en el procesamiento de minerales auríferos.

En el Anexo A se muestran las propiedades físicas y químicas de varios cianuros simples.

Los cianuros simples con cationes de los metales del Grupo I y II como el calcio y el sodio, son por lo general muy solubles y se hidrolizan espontáneamente en agua, mientras que los cianuros simples con cationes del Grupo de Transición (como el cobre, cadmio y plata) muestran baja solubilidad.

Los metales del Grupo de Transición pueden formar complejos estables de cianuro en presencia de un exceso de iones cianuro. En los casos donde se forman complejos estables de alta coordinación con el catión, es posible que la formación de éstos complejos consuma el Ion cianuro disponible, dejando una porción del catión para que se hidrolice y precipite como un hidróxido (Sharpe, 1976).

Con éstos metales y a un nivel bajo de pH, el Ion cianuro disociado podría asociarse con el Ion hidrógeno disponible debido a la naturaleza débilmente ácida del cianuro de hidrógeno, incrementando el pH y fomentando la hidrólisis del metal.

5.3.3 CIANUROS COMPLEJOS

La propiedad química por la cual el ion cianuro es utilizado en aplicaciones industriales, es su capacidad para formar complejos con varios iones metálicos.

La formación de complejos se limita casi totalmente a los metales de transición del bloque “d” de la tabla periódica y sus vecinos como son Zn, Cd y Hg (Cotton y

Wilkinson, 1972). Se sabe que 28 elementos en diferentes estados de oxidación, pueden formar 72 complejos con el cianuro, la mayoría aniónicos (IEC Ltd., 1979). Los complejos mixtos, como $[M(CN)_5X]^{n-}$, donde X puede ser H_2O , NH_3 , CO , NO , H o un halógeno son bastante conocidos.

La formación de complejos metálicos en una solución de cianuro es un proceso secuencial en la medida en que el metal forma inicialmente un producto de baja solubilidad, el que a su vez reacciona con el ion cianuro excedente para formar un complejo de cianuro soluble y estable. El grado de formación de complejos solubles está determinado por la concentración del ion cianuro libre.

5.3.4 DISOCIACION E INTERCAMBIO

El grado de disociación de un complejo en el equilibrio es inverso a su estabilidad o constante de formación.

Los cianuros complejos no llegan rápidamente al equilibrio y este puede verse afectado por variables externas no consideradas durante la medición de las constantes de formación. Un complejo inestable alcanzará el equilibrio con el cianuro libre rápidamente, mientras que no sucedería lo mismo con un complejo cinéticamente estable.

Se utiliza trazadores radioactivos para caracterizar la velocidad de intercambio de los ligantes marcados con los no marcados en soluciones en equilibrio. Los estudios presentados por MacDiarmid y Hall (citados en IEC Ltd., 1979), con C^{14} , determinaron que la velocidad de intercambio con respecto a los complejos de cianuro de níquel y cuprocianuro no depende de la concentración de cianuro, pero aumenta con una disminución del pH y con el incremento de la luz ultravioleta o de la temperatura. A estos complejos se los caracterizaría como cinéticamente inestables.

En cambio, tanto el ferrocianuro como el ferricianuro tienen velocidades de intercambio muy lentas. Sin embargo en estos iones (al igual que en la mayoría de los complejos metal-cianuro), se aprecia el reemplazo de los ligantes de cianuro por

ligantes acuosos cuando son activados por luz ultravioleta. (Esto parece representar una desviación del equilibrio así como una mejora en la cinética de intercambio.) La disociación de un complejo metálico estable, como el ferrocianuro, parece producirse mediante un proceso secuencial, el cual concluye con una disociación completa en presencia de luz ultravioleta.

En consecuencia, la exposición a la luz ultravioleta puede aumentar la cantidad de cianuro libre asociado a estos complejos, los cuales normalmente son cinéticamente estables mejorando la separación/destrucción mediante hidrólisis gradual y precipitación.

Si bien el Ion cianuro liberado contribuye a la toxicidad de las soluciones, es susceptible de ser destruido mediante hidrólisis y/u oxidación.

5.3.5 PRECIPITADOS METAL – CIANURO DE COMPLEJOS METALICOS

Los complejos metal-cianuro como el ferrocianuro, poseen la capacidad de formar precipitados insolubles con dos cationes metálicos. Con excepción del plomo, la mayoría de los metales que se encuentran en los efluentes del procesamiento de minerales auríferos precipitan como ferrocianuro y ferricianuro. El ferricianuro de plomo es ligeramente soluble. En general los compuestos metálicos de los ferricianuros parecen menos solubles que los compuestos metálicos de los ferrocianuros.

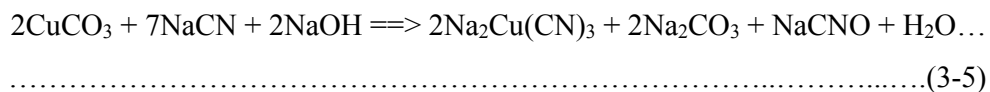
La formación de precipitados insolubles de cuproferrocianuro es parte integral del proceso de eliminación del ferrocianuro tanto en el proceso Inco SO₂-Aire como en el de peróxido de hidrógeno. La precipitación de complejos dobles insolubles de hierro contribuye a la eliminación del ferrocianuro de las aguas subterráneas. En comparación con los complejos de cianuro de hierro, los complejos de cianuro de cobre muestran una menor tendencia a precipitar en presencia de cationes como el hierro, el cobre o zinc pero son estables en presencia de otros metales, por lo que se encuentra con frecuencia en las canchas de relaves y las aguas subterránea.

5.3.6 PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION Y COMPUESTOS AFINES

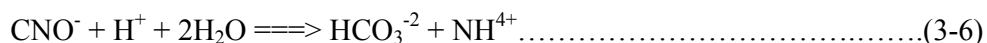
Los cianuros libres y simples pueden convertirse en cianatos (compuestos que contienen el grupo CNO-) cuando se les somete a procesos de oxidación, como ocurre con el tratamiento de efluentes. Además pueden formar tiocianato por efecto de la reacción entre compuestos reducidos de azufre y cianuro. A continuación, se explica la química de estos dos productos de descomposición.

5.3.6.1 CIANATO

El cianato (CNO-) es un producto generado durante el procesamiento de minerales, debido a la reacción entre el Ion cianuro libre y el Ion cúprico, o durante el tratamiento de efluentes que contienen cianuro por medio de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno o el Ion hipoclorito. La formación del cianato, a partir de un mineral que contiene carbonato cúprico, puede ser descrita por medio de la siguiente reacción:



El cianato puede hidrolizarse para producir Ion amonio.



No se ha llegado a entender del todo los factores que afectan la velocidad de la hidrólisis del cianato. Un estudio dirigido por Wastart (sin fecha) sobre la estabilidad

del cianato indicó que éste era muy estable en soluciones sintéticas durante un período de 28 días, pero que mostraba cierta degradación en efluentes de plantas de tratamientos de minerales.

El cianato puede oxidarse para formar gas nitrógeno y carbonato, siempre que se usen agentes oxidantes fuertes como el cloro (pH 8 a 9, tiempo de reacción de 1.5 horas, Scott e Ingles, 1981).

El cianato es estable en condiciones alcalinas pero se descompone en condiciones ácidas para generar amonio (Resnick y otros, 1958, citados en Wastart Limited, sin fecha). Los estudios muestran la degradación natural del cianato en las canchas de relaves (Schmidt y otros, 1981), pero no se ha investigado los mecanismos involucrados.

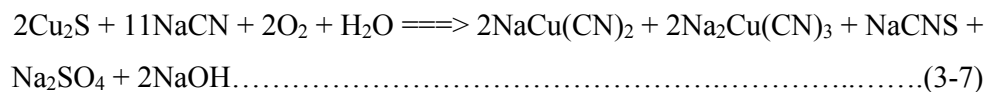
La degradación/adsorción del cianato parece ser relativamente rápida en la napa freática (Napier, 1991). Los suelos investigados por Chatwin (1989) demostraron una gran capacidad para adsorber cianato. Los recientes trabajos efectuados por Internacional Corona para evaluar la capacidad de diversos tipos de suelo y reducir las concentraciones de cianuro, pusieron en evidencia reducciones superiores al 90%. Aparentemente, no se produjo el consiguiente incremento de amoníaco.

El cianato se equilibra en el agua para formar el isocianato, que puede reaccionar con varios compuestos orgánicos e inorgánicos (Resnick y otros, 1958, citados en Wastart Limited, sin fecha). La literatura especializada ofrece muy poca información sobre el destino final y el comportamiento del cianato inorgánico. Asumir que el único mecanismo de descomposición del cianato es la hidrólisis para formar amoníaco y carbonato puede ser una simplificación excesiva y amerita una investigación más profunda.

5.3.6.2. TIOCIANATO (SCN-)

El tiocianato se forma por la reacción del cianuro, del oxígeno y de sustancias que contienen azufre. Las especies que contienen azufre pueden hallarse en forma de

minerales o polisulfuros. La formación del tiocianato durante la cianuración de los minerales que contienen calcocita (Cu_2S) puede describirse por la siguiente reacción:



Los tiocianatos son más estables que los cianatos en solución acuosa. El tiocianato puede degradarse lentamente debido a la acción de diversos organismos, como el *Thiobacillus thiooxydans*, el cual lo oxida formando amoníaco y sulfato. Ciertos organismos tienen la capacidad de utilizar el tiocianato como una fuente de nitrógeno, lo cual ocurre sólo después de agotarse todo el amoníaco disponible. Los mecanismos de descomposición química son lentos; el tiocianato es resistente a la fotodescomposición.

El tiocianato es un pseudohalógeno, forma sales insolubles con la plata, el mercurio, el plomo, el cobre y el zinc. Además, puede formar complejos similares al cianuro con los metales de transición. Sin embargo, estos complejos se disocian en solución en mayor medida que los complejos equivalentes de cianuro.

Por lo general, el tiocianato persistirá en una cancha de relaves o en aguas subterráneas, en especial cuando el tiempo de retención es breve (de 2 a 3 meses).

Uno de los mecanismos más importantes que permiten a los animales eliminar el cianuro es su conversión en tiocianato por acción de enzimas del cuerpo como la rodanasa (Servicio de Sanidad Pública de los Estados Unidos, 1989).

La revisión bibliográfica efectuada por IEC Ltda. (1980) resume la química del tiocianato. Existe en solución principalmente como Ion SCN^- . El tiocianato de hidrógeno (HSCN) posee una constante de disociación de 1.4×10^{-1} ($\text{pK}_a = 0.85$). Para valores de pH superiores a 2.0, el tiocianato se disocia por completo. El tiocianato puede ser oxidado químicamente por una diversidad de agentes para formar el cianato. El cloro y el ozono pueden oxidar totalmente el tiocianato, en tanto los agentes oxidantes con potenciales redox más bajos normalmente oxidan sólo una porción del tiocianato en

efluentes, dependiendo del tiempo de residencia y la dosificación. La reacción de oxidación en la que interviene el cloro es:



El cianato generado por la oxidación del tiocianato se hidroliza para formar carbonato y amoníaco, de acuerdo con la reacción 3.6.

5.3.6.3. AMONIACO (NH_3)

El cianuro se hidrolizará lentamente en el agua para formar ion formiato y amonio:



Se podría esperar cierta hidrólisis de cianuro - y por lo tanto formación de amonio- durante la cianuración en los niveles de ph habitualmente utilizados, es decir, ph 10.5.

Sin embargo, la presencia de amoníaco es más probable en los desechos que contienen cianuro debido a la hidrólisis del cianato, tal como se describió en la ecuación 3.6, aunque éste mecanismo no se vea favorecido a un ph alto.

En solución acuosa, el amoníaco libre (NH_3) existe en equilibrio con el ion amonio (NH^{4+}).



El amoníaco libre puede formar complejos metálicos con el cobre y el níquel, pero en las concentraciones en las que se presenta en los efluentes del procesamiento de minerales auríferos, no compete eficazmente como agente para la formación de complejos, con el cianuro o con el tiocianato. (Higgs, 1990).

La concentración de amoníaco libre ($pK_a = 9.25$ a 25°C) aumenta con el pH y la temperatura. El amoníaco libre es tóxico para los peces. El amoníaco se volatilizará en el aire a un nivel elevado de pH pero permanecerá en solución al igual que el Ion amonio en condiciones neutras de pH. Los principales mecanismos de eliminación del amoníaco en el ambiente acuático son la nitrificación biológica, eliminación por las plantas y la adsorción en las arcillas.

5.3.7 LIXIVIACION DE METALES PRECIOSOS (Acción lixiviante del Cianuro)

Tanto el oro como la plata metálicos pueden ser recuperados de los minerales por procesos de lixiviación que utilizan cianuro para formar complejos estables. Para ello se requiere un agente oxidante, según la siguiente ecuación general conocida como ecuación de Elsner (Hedley y Tabachnick, 1968):



Habashi (1967) revisó los estudios efectuados acerca de los mecanismos de cianuración y propuso la ecuación para la reacción de disolución:



La reacción describe un proceso de corrosión en el cual el oxígeno absorbe los electrones en una zona catódica sobre la superficie metálica, mientras que en una zona

anódica del metal éste cede electrones e ingresa a la solución como complejo de cianuro. De éste modo, se producen dos reacciones electroquímicas de semicelda que se balancean mutuamente.

Reacción anódica:



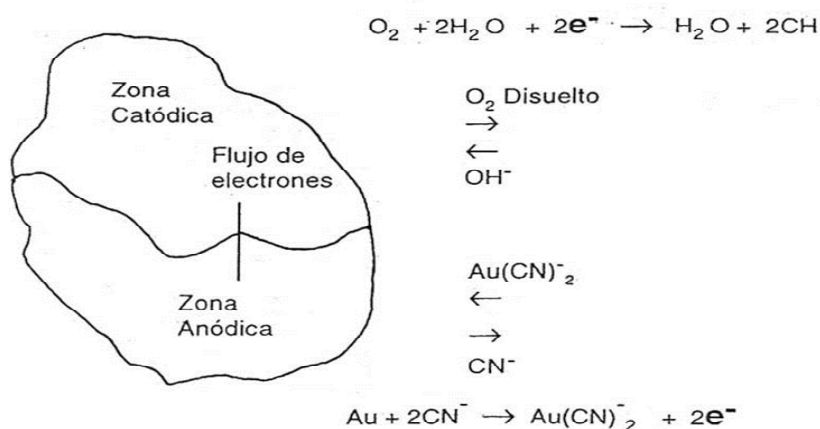
Reacción catódica:



Este proceso se representa en forma esquemática en la Figura N° 2.

FIGURA N° 2

Ilustración del Proceso de Lixiviación de Oro



En años recientes se ha considerado que la velocidad de lixiviación está condicionada por la cantidad disponible de oxidante. Por ello se ha introducido en el

proceso, oxígeno o aire enriquecido con oxígeno mediante reactivos como el peróxido de hidrógeno (Lorosch y otros, 1990). Las pruebas de laboratorio citadas por Habashi (1967) muestran que si éste reactivo es añadido en exceso la velocidad de la cianuración disminuye debido a la oxidación del cianuro. (Véase Figura N° 2)

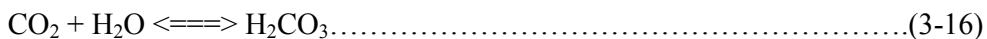
La ecuación 3.12 describe el comportamiento durante la cianuración de algunos minerales denominados "directamente cianurables" en los que el oro, por lo general, se encuentra como metal u ocasionalmente aleado con plata. Con respecto a otros minerales, los constituyentes que no son metales preciosos pueden reaccionar o interactuar con la solución de cianuro, causando dificultades en el proceso.

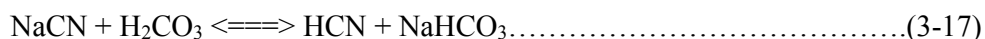
Estos constituyentes, que pueden estar presentes en concentraciones mucho mayores que los metales preciosos pueden ser el cobre, zinc, níquel, arsénico, antimonio, sustancias carbonatadas y un gran número de sulfuros.

Durante la lixiviación, los metales preciosos deben entrar en contacto con la solución de cianuro para ser disueltos. Si no se puede crear una adecuada superficie de contacto mediante la molienda fina, el mineral será considerado como "refractario". Esta misma denominación se aplica a los minerales en los cuales el oro se encuentra finamente diseminado en matrices de sulfuros o ganga oxidada. En éste caso, procesos como la tostación, oxidación acuosa a alta temperatura o la oxidación biológica pueden emplearse para que la solución de cianuro entre en contacto con los metales preciosos. Las soluciones de cianuro para la lixiviación de metales preciosos, se preparan por lo general con cianuro de calcio o cianuro de sodio de uso comercial. La estabilidad de éstas soluciones depende de su pH; un pH más bajo favorece la pérdida de cianuro por formarse HCN.



Un ejemplo significativo de ésta reacción tiene lugar cuando el ion hidrógeno es generado por la absorción del CO₂ atmosférico por parte de la solución:





Con el fin de retener el cianuro en la solución y controlar las emisiones de cianuro de hidrógeno en el lugar de trabajo, se agrega cal para que reaccione con los iones de hidrógeno. Las adiciones de cal también pueden contribuir a sedimentar las partículas del mineral en la solución de lixiviación cuando se concluye las reacciones.

Durante el proceso de cianuración de minerales que contienen metales preciosos, se producen varias reacciones secundarias, los productos de éstas reacciones aparecen en los efluentes de la planta, con importantes consecuencias para el medio ambiente. Los constituyentes del mineral que participan en éstas reacciones consumiendo cianuro, se denominan cianicidas. A continuación, se describen las reacciones de los cianicidas más importantes y los productos que pueden aparecer en los efluentes.

En el Anexo C se muestran los resultados experimentales sobre solubilidades de los minerales en soluciones de cianuro. Debido a que la información ha sido extraída de diversas fuentes y bajo diversas condiciones, deberá considerarse como una guía cualitativa.

5.3.7.1. MINERALES SULFURADOS

Un gran número de concentrados y minerales de metales preciosos que son procesados contienen sulfuros. Los sulfuros pueden inhibir la cianuración combinándose directamente con el cianuro o consumiendo el oxígeno necesario para disolver los metales preciosos de acuerdo con la ecuación 3-7. Cuando se produce la reacción del azufre con el cianuro, el producto es el tiocianato. Por ejemplo, para la pirrotita un esquema para la producción de tiocianato sería:

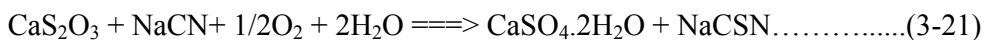
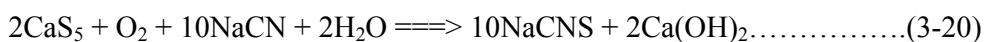


Si bien el tiocianato es un poderoso agente acomplejante, es mucho menos efectivo que el cianuro para lixiviar los metales preciosos y su formación reduce el rendimiento del proceso.

El tiocianato puede aparecer como resultado de otros mecanismos de reacción en ambientes alcalinos en los que se utiliza el cianuro. Los sulfuros como la pirrotita pueden descomponerse para producir iones que contienen azufre parcialmente oxidado y soluble como los polisulfuros y el tiosulfato.



Al estar disueltos el polisulfuro y el tiosulfato, reaccionan fácilmente con el cianuro para producir tiocianato:



El número de reacciones y especies que pueden formarse es bastante grande por lo que las ecuaciones anteriores únicamente son ejemplos ilustrativos. En resumen, los sulfuros en solución alcalina darán lugar a la formación de una serie de iones que contienen azufre, los cuales pueden reaccionar con el cianuro para formar tiocianato. Es también posible que produzca una reacción directa entre el cianuro y los sulfuros produciendo los tiocianatos.

5.3.7.2. MINERALES DE COBRE

Al igual que los metales preciosos, el cobre forma complejos estables con el cianuro. Si bien se considera que el cobre tiene dos estados de oxidación en solución, el

ion cúprico es inestable en presencia del cianuro por lo que parte de éste se reducirá, para luego precipitar como cianuro cuproso:



Si existe suficiente cianuro en la solución, el ion cuproso no precipitará estabilizándose en solución (predominantemente en concentraciones bajas) como el complejo tricianocuprito:



Los resultados experimentales muestran que los minerales oxidados de cobre (azurita, malaquita, cuprita, crisocola), sulfuros (calcocita, calcopirita, bornita), sulfosales (enargita, tetrahedrita) y cobre nativo reaccionarán con las soluciones de cianuro para producir complejos de cianuro de cobre en solución (Hedley y Tabachnik, 1968). De éstos, la crisocola, la calcopirita y la tetrahedrita son los menos reactivos. Se observa que las soluciones que contienen cobre poseen menos poder lixivante de metales preciosos, probablemente debido a que el cobre y los metales preciosos compiten por el cianuro disponible.

Luego del proceso de cianuración, el cobre es recuperado junto con el oro formando parte del doré que se obtiene en la planta. Su separación de los metales preciosos puede ser difícil, disminuyendo el pago efectuado por las refinerías.

El cobre disuelto en el proceso de cianuración o añadido como parte de un proceso de destrucción de cianuro deberá precipitarse como cianuro cuproso o hidróxido cuproso/cúprico una vez que el cianuro libre haya sido eliminado a un nivel suficientemente bajo. Sin embargo, la experiencia demuestra que el cobre puede persistir en efluentes tratados provenientes del procesamiento de minerales de oro en

niveles superiores a los calculados para el equilibrio con el cianuro presente (Higgs, 1990). Existen dos posibles explicaciones para ello:

- El cobre se precipita como un coloide y se presenta como cobre disuelto en el procedimiento analítico, u
- Otros iones (posiblemente orgánicos) han formado complejos con el cobre, que pueden o no incluir cianuro.

5.3.7.3. MINERALES DE HIERRO

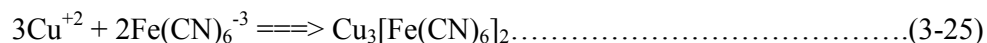
El hierro se halla presente en mayor o menor medida en casi todos los minerales sometidos a procesos que involucran el uso de cianuro.

Afortunadamente, las soluciones de cianuro ejercen poco efecto sobre el hierro metálico y sobre la mayoría de los minerales de hierro. Por consiguiente, el equipo en el cual se manipulan las soluciones puede estar fabricado de acero sin consideraciones de protección especial contra la corrosión. No obstante, el cianuro reaccionará con las sales de hierro disueltas y con algunos minerales de hierro. Al igual que con otros metales del grupo de transición, el hierro (férrico y ferroso) forma complejos estables con el cianuro. Sin embargo, los complejos de cianuro de hierro se distinguen de otros complejos, como por ejemplo los complejos de cianuro cúprico por su estabilidad cinética. Debido a esta estabilidad, pueden permanecer como tales durante largos períodos en condiciones en las cuales, en virtud de las consideraciones de equilibrio termodinámico, deberían descomponerse.

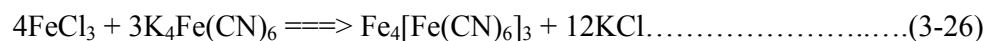
Los complejos de cianuro de hierro se denominan ferrocianuros (si el hierro se encuentra en estado ferroso) o ferricianuros (si el hierro se encuentra en estado férrico). Las formas estables involucran complejos con seis iones cianuro como ligantes. Los ferricianuros y los ferrocianuros alcalinotérreos y de metales alcalinos son solubles en agua; los ferricianuros y los ferrocianuros de metales pesados no lo son. También existen ferricianuros y ferrocianuros mixtos. Ejemplos son el ferrocianuro de potasio cuproso ($\text{Cu}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$) y ferricianuro de potasio de zinc ($\text{ZnKFe}(\text{CN})_6$). La

conversión de los ferrocianuros a ferricianuros puede tener lugar en forma reversible por acción de agentes reductores u oxidantes (Latimer, 1952). Sin embargo, el cianuro ligado al hierro en el ferricianuro no puede ser destruido por cloración, y el ferricianuro no será eliminado mediante procesos basados en la oxidación del cianuro. El ion debe disociarse para lograr la destrucción del cianuro, la lentitud de éste proceso no permite su aplicación en procesos industriales. La disociación de los complejos de cianuro de hierro en los efluentes a velocidades elevadas requiere la radiación ultravioleta (Scott, 1989).

Los procesos de tratamiento de efluentes utilizan metales como el cobre para la eliminación del ferrocianuro y ferricianuro. El cobre es añadido a éstos procesos como un catalizador redox; cuando el cianuro remanente no puede mantenerlo en solución, los complejos de cianuro de hierro precipitarán de acuerdo a las siguientes reacciones:



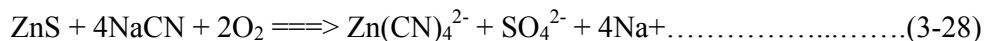
Los procesos de eliminación también se han basado en la precipitación del azul prusiano (ferrocianuro férrico) o el azul de Turnbull (ferricianuro ferroso).



5.3.7.4. MINERALES DE ZINC

El zinc puede hallarse en las soluciones de cianuro del procesamiento de minerales, como resultado del ataque del ion cianuro a los minerales de zinc o por la

adición de zinc en polvo para precipitar metales preciosos como una operación unitaria del proceso. Por ejemplo, el ataque de la esfalerita se presenta como:



En algunas aplicaciones de flotación se utiliza mezclas de sulfato de zinc con cianuro para evitar la flotación de la esfalerita.

La solubilidad de los minerales de zinc como la smithsonita, la hidrozincita, la zincita y la calamina en soluciones de cianuro origina una rápida acumulación del zinc a menos que se agregue una cantidad adicional de cal, con el fin de garantizar la precipitación del zinc como zincato. En la formación de complejos se consumen de 1.5 a 4.0 kg de NaCN por kilogramo de zinc disuelto.

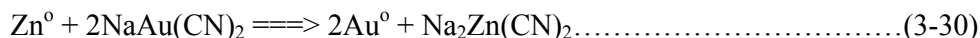
La descomposición del cianuro de zinc por la adición del exceso de cal puede expresarse de la siguiente manera:



A diferencia de otros metales, el zinc no compite con el oro en la formación de complejos de cianuro. Una solución de $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ que contiene cal y oxígeno posee casi el mismo poder disolvente para el oro que una de NaCN (Hedley y Tabachnik, 1968).

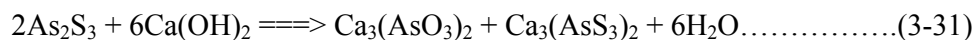
El poder disolvente se reduce por una dosificación inadecuada de cal, lo cual sugiere que en condiciones de pH más elevadas el complejo de cianuro de zinc se convertirá en zincato, liberando cianuro, el cual reaccionará con el oro. Estos resultados también sugieren que el grado de disolución de la plata que se alcance es proporcional a la cantidad de cianuro que se ha agregado adicionalmente a la cantidad necesaria para formar complejos con el zinc disuelto.

En el proceso Merrill Crowe, la pulpa de lixiviación se filtra obteniéndose una solución rica de color claro. El oro es precipitado de la solución con polvo de zinc y filtrado en un filtro de prensa. La precipitación con polvo de zinc se produce de la siguiente manera:

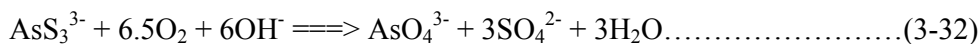


5.3.7.5. MINERALES DE ARSENICO Y ANTIMONIO

El papel del cianuro en la descomposición de los minerales de arsénico y antimonio involucra reacciones similares a las que se presentan en el caso de los sulfuros. Se forman otros aniones, pero éstos son el resultado del contacto del mineral con soluciones alcalinas, mas no con soluciones alcalinas de cianuro. Estos minerales contribuyen al efluente con la tioarsenita, tioantimonita, arsenita, antimonita, arseniato, antimoniato además de una gama de compuestos en los que el azufre se ha reducido. Por ejemplo, con el oropimente la reacción es la siguiente:



Cuando éstas especies se encuentran en un efluente que contiene cianuro, el tratamiento consistirá en la oxidación del cianuro y algunas especies reducidas de azufre, la arsenita y la antimonita, seguida de la adición de un catión metálico pesado (generalmente hierro en su forma férrica) para precipitar el antimoniato y el arseniato remanentes. Por ejemplo, en el caso de la tioarsenita se tendrían las siguientes reacciones:



5.3.8 PROCESOS DE FLOTACION

La flotación se aplica a los minerales con la finalidad de separar físicamente las partículas que contienen ciertos minerales valiosos. La primera etapa del proceso consiste en moler el mineral de tal manera que el mineral valioso se libere de los minerales estériles. La pulpa resultante es tratada químicamente, con el fin de crear las condiciones favorables para la flotación de las partículas del mineral valioso con burbujas de aire.

Las burbujas trasladarán los minerales fijados hacia la superficie, donde se forma una espuma estable que puede ser separada, dejando a los demás minerales sumergidos en la pulpa (Dow Chemical Company, 1976).

Los agentes químicos utilizados en procesos de flotación, pueden clasificarse como: Colectores, Modificadores del pH, Compuestos que alteran la superficie, Precipitantes, Espumantes y mas.

El cianuro no es más que un reactivo de una amplia gama que podrían ser seleccionados para realizar una tarea determinada. Normalmente, el cianuro se agrega como cianuro de sodio o de calcio para evitar la flotación (deprimir) de minerales sulfurados de hierro, cobre o zinc. El cianuro, usado como reactivo depresor de sulfuros, reacciona ya sea directamente en la superficie del mineral o con iones complejos y/o precipitados tales como el cobre, que de otro modo se precipitarían sobre superficies de los sulfuros, haciéndolos flotables. Las dosificaciones de cianuro en procesos de flotación fluctúa entre 5 y 250 g/ton. (Gramos por tonelada de mineral).

Los cianuros alcalinos actúan como depresores de flotación de la pirita, pirrotita, marcasita, arsenopirita y esfalerita. Para evitar la disolución de metales preciosos durante la flotación, cuando se procesan minerales que contienen oro y plata, se agrega el cianuro ya sea como complejo de cianuro de zinc o como complejo de cianuro amoniacocíncico (American Cyanamid Company, 1976).

5.3.9 TECNOLOGIAS EN EL TRATAMIENTO DEL CIANURO

5.3.9.1. ADSORCION POR CARBON ACTIVADO

El empleo de la ADSORCION POR CARBON ACTIVADO se debe a los intentos de emplearlo como catalizador en la oxidación del cianuro con oxígeno. Se observó que el cianuro era en primer lugar adsorbido y después oxidado catalíticamente. La presencia de iones metálicos, especialmente cobre, intensificaba la eliminación de cianuro mediante la formación de un cianuro complejo de cobre. Posteriormente se investigó la eliminación del cianuro utilizando carbón granular activado sin oxidación (Reed, 1971). Se encontró que para la eliminación del cianuro era necesaria la adición de cobre o níquel. El proceso consiste en la adición de iones metálicos seguido de un período de formación de complejos y de la adsorción en una columna de carbón activado granular. Sin embargo el costo inherente a la adquisición de carbón nuevo y su regeneración hacía el proceso inaplicable en la mayor parte de los casos en la que había contenidos elevados de cianuro disociable en ácido débil.

5.3.9.2. PROCESOS BIOLOGICOS

Aunque históricamente los PROCESOS BIOLOGICOS han demostrado ser eficaces para el tratamiento de concentraciones elevadas de cianuro libre, su utilización en el tratamiento de aguas residuales estériles o de embalses de estériles que contengan cianuros complejos de metales es muy reciente. A finales de la década de los 80', fue diseñada y puesta en servicio una instalación de depuración biológica a escala industrial en la mina Homestake, Dakota del sur (USA). La instalación ha estado en funcionamiento seis años sin interrupción ni disminución apreciable de su rendimiento.

5.3.9.3. PROCESO INCO (SO₂-AIRE)

Hay dos versiones patentadas del proceso de destrucción del cianuro por BIOXIDO DE AZUFRE Y AIRE. El primer proceso patentado, que es el más conocido, es el que ha comercializado INCO, mientras que el segundo proceso se ha desarrollado en Heath Steel Mines Ltd. habiéndose concedido la patente a Noranda Incorporated (Ferguson y Walter, 1985).

El proceso INCO está basado en la conversión de cianuro disociable en ácido débil a cianato, utilizando mezclas de SO₂ y oxígeno del aire, en presencia de concentraciones elevadas de cobre y controlando el pH dentro de un cierto intervalo. El proceso Noranda difiere en que se utiliza dióxido de azufre puro y no se necesita aire.

En el método INCO las distintas formas de cianuro se eliminan por procesos diferentes. Uno de los procesos efectúa la conversión del cianuro disociable en ácido débil a cianato. Los cianuros complejos de hierro se reducen al estado ferroso y se precipitan de modo continuo.

5.3.9.4. CLORACION ALCALINA

La CLORACION ALCALINA es un proceso químico consistente en la oxidación y destrucción de las formas de cianuro libre y cianuro disociable en ácido débil en medio alcalino (pH 10.5 a 11.5). El cloro se suministra o bien en forma líquida o bien como hipoclorito sódico o cálcico en forma sólida.

La cloración alcalina es el proceso de destrucción del cianuro más antiguo y más conocido. Las primeras aplicaciones industriales se hicieron en el tratamiento de aguas residuales de galvanostegia y acabado de metales, que contenían también cianuros y metales. La utilización de la cloración alcalina en la depuración de agua residual de mina se debió a la semejanza química observada entre las aguas residuales de galvanostegia y de mina. Todavía existen algunas aplicaciones en minería, si bien, la

tendencia predominante en la depuración de las aguas residuales excedentes de tratamiento metalúrgico y de embalses de estériles, es hacia otros procesos de oxidación. El diseño del proceso se hace directamente a partir de la información sobre diseño de procesos obtenida por lo general mediante un programa de ensayos a escala de laboratorio o en instalación experimental. El proceso de cloración alcalina se ha empleado a escala industrial en unas ocho explotaciones mineras en Canadá y Estados Unidos.

5.3.9.5. DEGRADACION UTILIZANDO PEROXIDO DE HIDROGENO (H₂O₂)

Durante los últimos años se han desarrollado y patentado dos procesos que utilizan el peróxido de hidrógeno para la destrucción del cianuro libre y de los cianuros complejos metálicos mediante la oxidación. El primer proceso conocido como proceso KASTONE, fue propuesto originalmente por DUPONT (Du-Pont Industrial Products, Bulletin N°20; y Mathre y DeVries, 1981). El proceso se realizaba con una disolución de peróxido de hidrógeno al 41 por ciento especialmente estabilizada el que contenía unos gramos de formaldehído y cobre. Dicho proceso, se ensayó primero en una unidad experimental en marcha continua en Homestake Mining Company (Mudder,1983).

El segundo proceso desarrollado por DEGUSSA (Degussa Corporation, 1983), utiliza peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre en concentraciones variables, habiéndose comprobado que no es necesario el formaldehído.

Aunque se había diseñado un sistema de tratamiento con peróxido de hidrógeno a escala industrial para la Mina Homestake se dio la circunstancia que no se llevó a cabo. La primera instalación de una planta de tratamiento con peróxido de hidrógeno a escala industrial fue construida y explotada por Degussa en la Mina Ok Tedi, situada en Papua Nueva Guinea (Knorre y Griffith, 1984). En ésta aplicación se ha utilizado solamente cobre, junto con peróxido de hidrógeno al 70 por ciento.

El mineral en pulpa extraído en la planta de oro de Ok Tedi en Papua Nueva Guinea es aproximadamente 22500 ton/día de operación, del cual se procesa y extrae oro y cobre. La mina está situada a 2000 m.s.n.m. en una región caracterizada por su alejamiento y acceso sumamente pesado. La difícil y única geografía de la mina ha hecho que las consideraciones medioambientales empiecen a tener mucha importancia.

El estado de Papua nueva guinea ha tocado el caso de protección medioambiental muy seriamente, apreciando evidentemente el tipo de naturaleza que envuelve el área, donde el primer hombre blanco llegó hace no más de 20 años atrás y por tanto ha planteado los límites en los niveles de cianuro en el río Ok Tedi los cuales deben ser uno de los más bajos en el mundo 5 partes por billón de cianuro libre (5ppb).

Una remota estipulación hecha por el estado era que deben proporcionar algún medio de eliminación de cianuro como respaldo del sistema para la presa planificada de desechos de cianuro. Después de la consideración de varias alternativas, Ok Tedi Mining Limited decidió usar el peróxido de hidrógeno y DEGUSSA estuvo de acuerdo con diseñar una planta de detoxificación basado en su experiencia ganada en el trato de efluentes de muchas industrias diferentes en Europa.

6. METODOLOGIA E INGENIERIA

6.1. METODOLOGIA

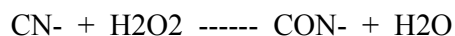
La metodología usada es una mixtura de aquellos tomados de libros de reconocidos autores y otros basados en estudios y métodos ya desarrollados, cuyos resultados ayudaran a implementar una tecnología para el tratamiento de los efluentes cianurados en un laboratorio de análisis de muestras minerales. Los métodos utilizados son enumerados a continuación y tienen que ver con el aspecto técnico, óptimo y económico del trabajo realizado.

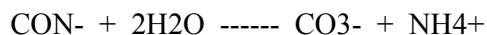
6.1.1. METODO DE DEGRADACION DE CIANURO

Para el método de degradación del cianuro, nos basamos en un estudio y análisis de tecnologías, en donde el METODO DE DEGRADACION DE CIANURO CON PEROXIDO DE HIDROGENO resulto el apropiado, no solo por ser el mas económico sino por la facilidad de uso de los insumos y esencialmente porque los residuos obtenidos no constituyen sustancias contaminantes.

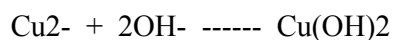
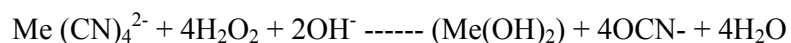
Descripción:

En presencia de un catalizador de cobre, el peróxido de hidrógeno oxida al cianuro y los complejos de metal cianuro. Las reacciones generales de la oxidación del ion cianuro son:



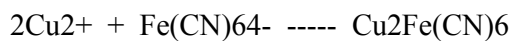


En el caso de los complejos metal- cianuros, la velocidad de la reacción depende básicamente de la constante de disociación del complejo, pero a su vez puede ser influenciado hasta cierto punto adicionando un exceso de H_2O_2 . Los complejos metálicos son precipitados como hidróxidos o como complejos de cianuro por la acción fraccionaria del H_2O_2 .

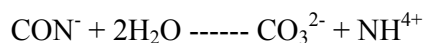


Los complejos cianurados de hierro son muy estables al poder oxidante del H_2O_2 , pero hay una fuerte tendencia de éstos a ser precipitados por un fuerte ion metálico (llámese Cu) manteniendo el rango del pH entre 10.5 y 11.

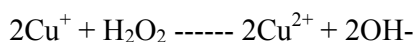
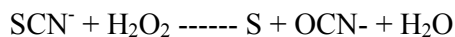
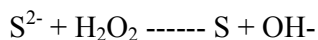
La adición del ion cúprico como catalizador oxidará al ion cianuro libre para producir complejos cianurados de cobre y cianato. El ion cúprico causará también la precipitación del ferricianuro en forma de ferricianuro cúprico.



El cianato formado en la reacción de oxidación, se hidroliza para formar iones amonio y carbonato.



El H_2O_2 es consumido no solamente por cianuro, sino por otras sustancias oxidables que se encuentran en la pulpa, como son el azufre y sus compuestos, el tiocianato, los metales en bajos estados de oxidación, etc.



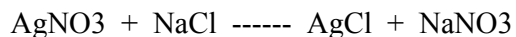
El tratamiento de éste tipo de efluentes en procesos continuos no ha sido hasta la fecha practicado con resultados eficientes, debido a la falta de un medio adecuado para encontrar la cantidad necesaria de H_2O_2 así como para encontrar la dosificación lo suficientemente rápida y precisa que nos permita usar eficientemente éste reactivo. Por ésta razón no ha sido posible calcular la cantidad de H_2O_2 en los análisis de degradación continuos. (Knorre and Grffiths, DEGUSSA AG).

6.1.2. METODOS DE ANALISIS POR TITULACION (Titulación Volumétrica)

Los métodos por titulación comprenden un grupo grande y poderoso de procedimientos cuantitativos que se basan en la medición de la cantidad de un reactivo de concentración conocida que se consume por el analito. En la titulación volumétrica se mide el volumen de una solución de concentración conocida que se necesita para reaccionar tan completamente como sea posible con el analito.

En el análisis volumétrico se utiliza una solución patrón (o titulante patrón) de concentración conocida. La titulación se lleva acabo añadiendo lentamente, de una bureta, una solución patrón a la solución con el analito hasta que la reacción sea completa. El volumen de reactivo requerido para completar la titulación se determina por diferencia entre las lecturas inicial y final en la bureta.

En una titulación el punto de equivalencia se alcanza cuando la cantidad de titulante agregado es químicamente equivalente a la cantidad de analito presente en la muestra. Por ejemplo en la titulación de cloruro de sodio con nitrato de plata el punto de equivalencia se logra después de añadir un mol de iones plata por cada mol de iones cloruro en la muestra. La ecuación de la reacción es la siguiente:



Patrones Primarios:

Un patrón primario es un compuesto de pureza elevada que sirve como material de referencia en todos los métodos volumétricos. La exactitud del método depende de las propiedades de éste compuesto. Los requisitos más importantes para un patrón primario son:

- Máxima pureza
- Estabilidad atmosférica
- Ausencia de agua de hidratación, para evitar que cambie la composición del sólido con las variaciones en la humedad relativa.
- Que sea de fácil adquisición y bajo precio.
- Solubilidad suficiente en el medio de titulación.

Para la cuantificación del cianuro que faltaba reaccionar durante el proceso de degradación, hicimos uso de la valoración argentométrica. El proceso consiste en titular una muestra de cianuro en proceso de degradación en un periodo de 5 minutos utilizando como agente oxidante AgNO_3 . Así pudimos construir la grafica Concentración de cianuro en el Tiempo. El detalle de los métodos volumétricos utilizados lo observamos en el ANEXO C.

6.1.3. METODO DIFERENCIAL PARA LA DETERMINACION DE LAS VARIABLES CINETICAS

Para el modelamiento y la determinación de los parámetros cinéticos, se utilizó el METODO DIFERENCIAL, el cual emplea directamente la ecuación diferencial a ensayar, se evalúan todos los términos de la ecuación, incluido la derivada dC_i/dt y se ensaya el ajuste de la ecuación con los datos experimentales.

El análisis de la ecuación cinética por el método diferencial se da como sigue:

1.- Se supone un mecanismo y a partir de él se obtiene la ecuación cinética que debe tener la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C)$$

2.- la ecuación cinética que ha de ensayarse y evaluarse tiene como variable a la constante de velocidad, por tanto su análisis se hace más complejo, se necesita un ajuste de los parámetros cinéticos por tanteo o un análisis lineal por mínimos cuadrados.

3.- El método de mínimos cuadrados se utiliza especialmente para ensayar ecuaciones del tipo $-\frac{dC_A}{dt} = KC_A^\alpha C_B^\beta$ donde han de determinarse K, α, β .

4.- Tomando logaritmos a la ecuación anterior resulta:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln K + \alpha \ln C_A + \beta \ln C_B + \dots \text{que es de la forma } y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots$$

5.- El método utilizado en segunda instancia es el de la resolución de ecuaciones diferenciales por métodos numéricos aplicados a un software en este caso MATLAB.

6.1.4. METODO COSTO – EFECTIVIDAD

En metodología de evaluación económica se tienen dos alternativas:

1. El método Costo-Beneficio donde se aplican variables como VAN y TIR.
2. El método Costo-Efectividad donde se aplica indicadores como el VAC y el ICE. El VAC es un indicador económico que relaciona los flujos de costos de cada periodo de operación del proyecto utilizando una determinada tasa de descuento. El indicador Costo – Efectividad (IEC) relaciona el VAC con alguna variable del proceso.

El método costo-efectividad se aplica por lo general en los siguientes casos:

- Cuando no es posible valorar beneficios económicos de un proyecto.
- Cuando demanda elevados costos a nivel de perfil.
- Cuando compara alternativas que generan idénticos beneficios, seleccionando aquella que logra los objetivos deseados al mínimo costo.

En nuestro caso específico aplicaremos dicho método donde el índice costo-efectividad mediría:

$$\text{ICE} = \$ \text{ de inversión} / \text{Kg de CN- destruido al año}$$

6.2. INGENIERIA

6.2.1. CONDICIONES DEL MECANISMO DE REACCION

El estudio de la cinética de la reacción nos muestra como varía la concentración de los reactantes en el tiempo y a partir de éste calcular la velocidad con la que se

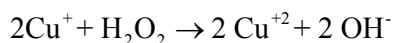
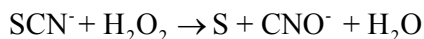
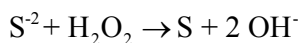
forman los productos, el cual nos servirá para el diseño y escalamiento a nivel piloto del reactor de detoxificación. Para esto debemos caracterizar nuestro proceso.

6.2.1.1. CARACTERIZACIÓN DEL RESIDUO A TRATAR

1. El residuo a tratar es de tipo cianurado. Este cianuro ha sido utilizado en los procesos de lixiviación de diversos minerales.

2. Del proceso de lixiviación se ha extraído metales pesados como Cu, Fe, Zn, Ni, As, Sb, los cuales forman complejos al reaccionar con el cianuro llámese $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y otros más. Los resultados de éste proceso de lixiviación además de la formación de complejos cianurados de metales pesados están la de metales disociables y la formación de cianuro libre.

3. Estos metales extraídos, a su vez pueden interactuar con el cianuro, causando dificultades en el proceso de degradación con el peróxido tal como sucede con los minerales del tipo sulfurados. Es así como el peróxido de hidrógeno es consumido no solamente por el cianuro sino por otras sustancias oxidables en la matriz del residuo tales como sulfatos, tiocianatos, iones metálicos en bajos estados de oxidación. Así tenemos por ejemplo.



6.2.1.2. CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO

1. **Tipo de Reactor:** Reactor discontinuo (batch), éste tipo de reactor se adapta mejor al tipo de trabajo que se está implementando. Posee una serie de ventajas como su versatilidad y su bajo costo económico.
2. **Tipo de Proceso:** Es una reacción de óxido reducción utilizando el peróxido de hidrógeno como agente oxidante (proceso de oxidación).
3. **Tipo de Reacción:** Reacción homogénea, sucede en una misma fase

6.2.1.3. ANÁLISIS ESTEQUIOMÉTRICO

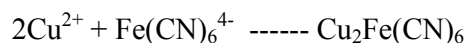
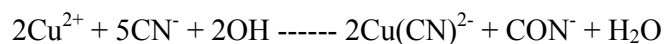
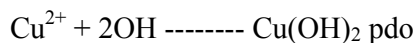
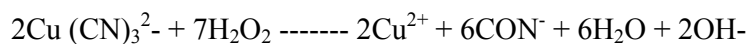
1. La reacción de oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno se da en una sola etapa donde puede diferenciarse dos secuencias:



Primera Secuencia: Reacciones de “Limpieza”

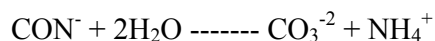
El sulfato de Cobre actúa como catalizador y agente importante en la oxidación de cianuro, sobre todo para eliminar a los complejos metálicos. La misión del Sulfato de Cobre es formar la mayor parte de complejos metálicos de cianuro y algunos hidróxidos que se depositaran como precipitados. Actúa como un “limpiador” para que la formación de carbonatos y iones amonio sea posible.

Esta formación de hidróxidos consume alcalinidad razón por la cual se suele adicionar cal en algunos casos para controlar el pH en un nivel básico que en nuestro caso no será necesario.



Segunda Secuencia: “Hidrólisis del Cianato”

El cianato formado en la ración de oxidación, se hidroliza para formar iones amonio y carbonato.



2. Es importante mencionar que con fines prácticos, se utilizó un 20% molar en exceso de peróxido de hidrogeno. Así la relación estequiométrica molar entre el CN⁻ y el H₂O₂ sería de 1:1.2

6.2.1.4. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

1. Para el Sistema:

El sistema se caracteriza por ser abierto, homogéneo y de una sola fase siendo el sistema una solución de tres componentes líquidos.

2. Para el Proceso:

El proceso termodinámico está dado básicamente por la variación de la temperatura lo que conduce a una reacción ligeramente exotérmica.

El proceso termodinámico se detalla como sigue:

- Proceso isobárico (no existe cambio de presión)
- Proceso isocórico (no existe variación de volumen)
- Proceso no isotérmico (aunque se le considera despreciable, existe un pequeño incremento en la temperatura de la reacción)
- Proceso no adiabático (existe intercambio de calor desde el sistema hacia los exteriores)
- Concentraciones de reactantes conocidas

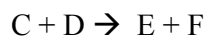
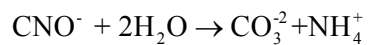
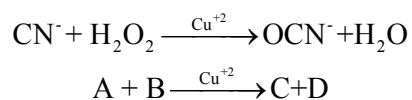
3. Para el Equilibrio Termodinámico:

Aunque existe una variación en la temperatura del sistema y se esté aplicando un trabajo sobre él por agitación, ambos equilibrios el térmico como el mecánico, se mantienen constantes por considerarlos despreciables. El equilibrio termodinámico se pierde en el sistema al existir una variación en el tiempo en la composición de las sustancias que lo conforman.

6.2.2. DESARROLLO DEL MODELO CINETICO

El análisis de una ecuación cinética, empieza suponiendo un mecanismo de reacción como a continuación mostramos.

Para la reacción:



Y para un sistema de volumen constante la expresión cinética para la desaparición del reactante A sería:

$$-r_A = -dC_A / dt = f(k, C)$$

Por lo tanto la ecuación cinética, según la ley de potencia es:

$$-r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta$$

Debido a que la reacción no es elemental no podemos asumir $\alpha = \beta = 1$ pero si que el orden global es 2.

Teniendo en cuenta que las cantidades de A y B que han reaccionado en cualquier tiempo t son iguales entonces:

$$C_{A0}X_A = C_{B0}X_B$$

Donde $C_{A0} \neq C_{B0}$ y A es el reactivo limitante, de ésta manera obtenemos C_A y C_B para cualquier tiempo:

$$C_A = (C_{A0} - C_{A0}X_A) = C_{A0} (1 - X_A)$$

$$C_B = (C_{B0} - C_{B0}X_B) = C_{B0} (1 - X_B)$$

Escribiendo la ecuación cinética en términos de X_A :

$$-r_A = -(-C_{A0}dX_A) / dt = K (C_{A0} - C_{A0}X_A)^{\alpha} (C_{B0} - C_{A0}X_A)^{\beta}$$

Designando la relación molar entre $C_{B0}/C_{A0} = \theta$

Reemplazando:

$$-r_A = (C_{A0} dX_A) / dt = KC_{A0}^{\alpha+\beta} (1 - X_A)^{\alpha} (\theta - X_A)^{\beta}$$

Del mismo modo obtenemos las cantidades de C_B o $C_{H_2O_2}$ a partir de la estequiometría de la reacción de degradación:

$$C_{A0}X_A = C_{B0}X_B$$

$$C_A = C_{A0} - C_{A0}X_A$$

$$C_B = C_{B0} - C_{B0}X_B$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X_A$$

$$C_B = C_{A0} (\theta - X_A)$$

$$C_B = C_{A0} ((C_{B0}/C_{A0}) - X_A)$$

$$\theta = C_{B0}/C_{A0} ; \gamma_i = 1$$

$$C_B = C_{A0} (\theta - X_A)$$

Separando variables llegaríamos a la expresión integrada

$$\int dX_A / ((1 - X_A)^a (\theta - X_A)^\beta) = (K/C_{A0}) C_{A0}^{\alpha+\beta} \int dt$$

Determinamos α y β ya sea por el método de mínimos cuadrados o utilizando un software que valiéndose del sistema numérico desarrolla ecuaciones diferenciales; éste último sería más rápido y preciso.

6.2.3. DISEÑO DEL TANQUE REACTOR CON AGITADOR

Para el diseño del reactor se consideraron las siguientes proporciones:

$$\frac{D_t}{D'} = \frac{\text{Diametro del tanque}}{\text{Diametro del impulsor}} = 3$$

$$\frac{Z_l}{D_t} = \frac{\text{Altura del liquido}}{\text{Diametro del tanque}} = \text{De } 2.7 \text{ a } 3.9$$

$$\frac{Z_i}{D_t} = \frac{\text{Elevacion del impulsor}}{\text{Diametro del tanque}} = \text{De } 0.35 \text{ a } 1.3$$

$$\frac{w}{D_t} = \frac{\text{Ancho del deflector}}{\text{Diametro del tanque}} = 0.04$$

$$\frac{D'}{b} = \frac{\text{Diametro del impulsor}}{\text{Ancho de la paleta}} = 5$$

Cálculo para determinar la altura y el diámetro del tanque agitador:

Definimos H como la altura del tanque agitador.

Donde $H = 1.5 D_t$

Sabemos que: $V = \frac{\pi}{4} D^2 \times H$

Entonces: $V = \frac{\pi}{4} D^2 \times 1.5D$

Despejando D_t y reemplazando el valor del volumen asumido (capacidad máxima para el tanque agitador) en 0.1 m^3 tenemos que:

$$D = \sqrt[3]{\frac{0.1}{1.1781}} = 0.4395 \text{ m} \approx 0.5 \text{ m}$$

Entonces: $H = 1.5 \times 0.5 \text{ m} = 0.75 \text{ m}$

Por lo tanto tenemos que:

$H = 0.75 \text{ m. y } D_t = 0.5 \text{ m.}$

Cálculos para el diseño del agitador:

El impulsor será de tipo turbina, con cuatro paletas y paso de 45° .

De las relaciones de diseño $\frac{D_t}{D'}=3$

Entonces el diámetro del impulsor es:

$$D' = \frac{D_t}{3} = \frac{0.5}{3} = 0.16 \text{ m} \approx 0.2 \text{ m}$$

El ancho de la paleta esta dado por:

$$b = \frac{D'}{5} = \frac{0.2}{5} = 0.04 \text{ m}$$

Por lo tanto tenemos:

$D' = 0.2\text{m y } b = 0.04\text{m}$
--

La altura del líquido es:

$$Z_l = 3 \times D_t = 3 \times 0.5 = 1.5 \text{ m}$$

El diámetro del impulsor será:

$$Z_i = 0.35 \times 0.5 = 0.175 \text{ m}$$

Número de deflectores en el tanque son 4

El ancho de los deflectores **w** es:

$$w = 0.04 \times 0.5 = 0.02 \text{ m}$$

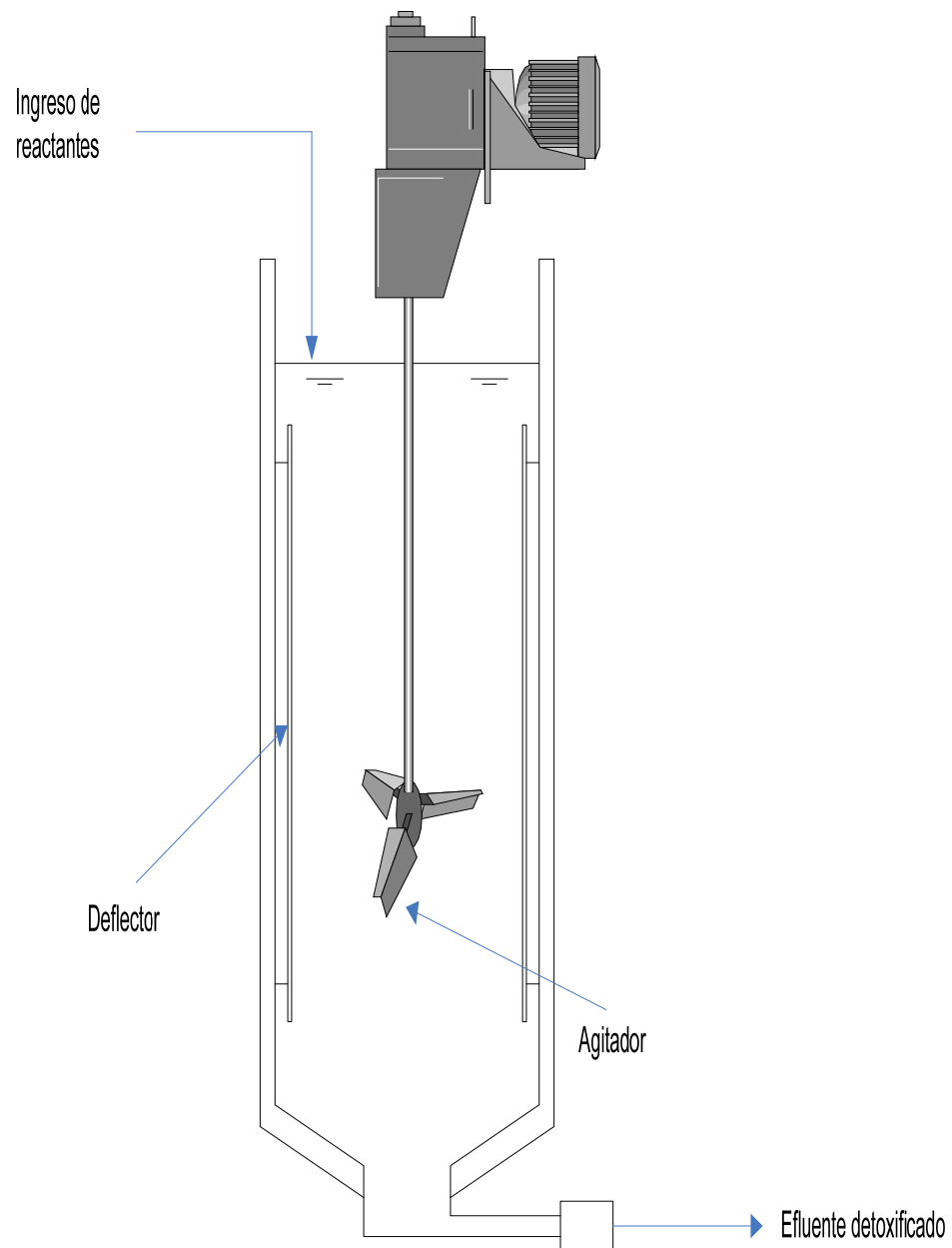
Por lo tanto tenemos.

$Z_l = 1.5\text{m} ; Z_i = 0.175\text{m} , w = 0.04\text{m}$
--

FIGURA N° 3

Diseño Batch del Reactor Agitador Acoplado a un Motor de 1.0

HP



7. DESARROLLO

7.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El planteamiento para el desarrollo de éste proyecto se realizó mediante una técnica de selección de ideas denominado “**ÁRBOL CRITICO PARA LA CALIDAD**”, el cual está basado en producir y seleccionar ideas validando las necesidades y requisitos del proceso que se quiere mejorar, ésta técnica se utilizó según las necesidades diarias que tiene el área de trabajo.

7.1.1. IDENTIFICACION DE LA OPORTUNIDAD DE MEJORA

7.1.1.1. TORMENTA DE IDEAS

Se realizó la siguiente pregunta en el laboratorio de minerales: ¿Qué oportunidades de mejora hay en el área de trabajo?

1. Mejoramiento de métodos de ensayo
2. Optimizar espacios en el área de trabajo
3. Documentar procedimientos
4. Disposición final de residuos de análisis
5. Desarrollar un sistema eficiente para la eliminación de residuos cianurados.

7.1.1.2. TECNICA DE VOTACION

Luego de planteadas las opciones propuestas de oportunidades de mejora se procedió a realizar una encuesta en el laboratorio y se obtuvieron los resultados que se muestran en el cuadro siguiente:

CUADRO N° 3

Escrutinio de Votación

Nro	Oportunidad de mejora	Puntaje	Resultado final
1	Mejoramiento de métodos de ensayo	5	2
2	Optimizar espacios en el área de trabajo	1	4
3	Documentar procedimientos	3	3
4	Disposición final de residuos de análisis	0	5
	Desarrollar un sistema eficiente para la eliminación de residuos cianurados	15	1

* Basado en consulta a 26 personas entre supervisores analistas y auxiliares del área de minerales.

Teniendo en cuenta que nuestros residuos cianurados sólo son diluidos y no se destruye el ion cianuro, por tanto no detoxificado, mediante consenso general se optó por el ítem número 5.

7.1.2. **DESCRIPCION DEL PROBLEMA**

Los desechos de soluciones cianuradas que se generan en el laboratorio provienen de dos fuentes: de los análisis químicos y de los análisis instrumentales. Estos desechos son almacenados para luego ser diluidos mas no degradados para ser vertidos al colector de aguas servidas de la ciudad.

El siguiente cuadro y flujograma nos muestra el proceso de eliminación actual de los desechos de cianuro, además del tiempo que ocupa el operario en el proceso.

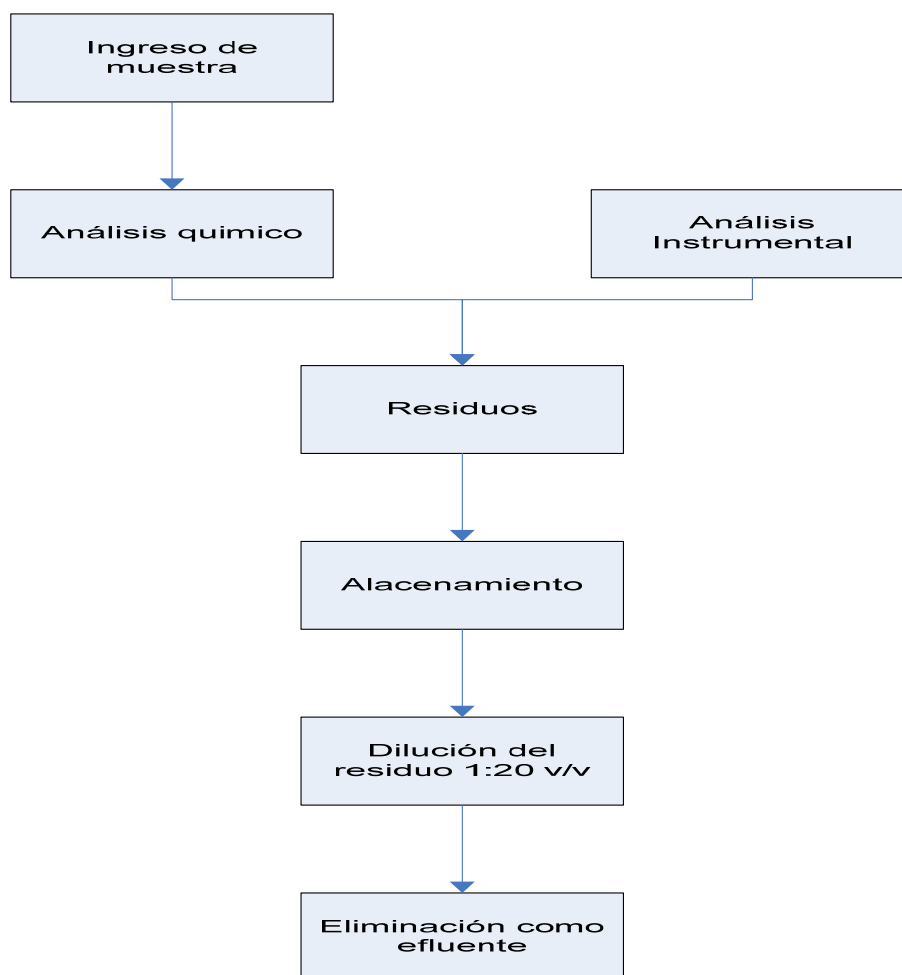
CUADRO N° 4

Mapeo del Proceso de Dilución de Residuos Cianurados

Nro	Descripción	Tiempo (min.)
1	Ingreso de muestras(pesado)	60
2	Análisis químico	80
3	Análisis instrumental	30
4	Eliminación de desechos	1
5	Almacenamiento	720
6	Dilución y eliminación del residuo	120
7	Verificación	1
Tiempo Total		1012

Flujograma N° 1

Proceso de Dilución de los Residuos Cianurados



7.2. ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE TECNOLOGÍAS

Como hemos visto anteriormente, existen una serie de tecnologías por utilizar cuando se trata de la degradación o eliminación del cianuro como residuo final. Sin embargo existen ciertas limitaciones para la aplicación de alguna de ellas, llámese tiempo, costo, disponibilidad de materia prima etc.

Las tecnologías posibles a utilizar están basadas en su tiempo de respuesta, en la procedencia, disponibilidad y control de los insumos a trabajar, dándole una valoración según su accesibilidad y manejo en su proceso respectivo. El análisis de indicadores crea el siguiente cuadro:

CUADRO N° 5
Análisis y Selección de Tecnologías

TECNOLOGIA	Materia Prima	P	DMP/C	M	PROM.
INCO	aire	nac. 10	10	10	30
	SO2	nac. 10	6	3	19
	Agua	nac. 10	10	10	30
					26.33
Clorinacion Alcalina	HCLO	imp. 8	7	5	20
	agua	nac. 10	10	10	30
	CL2	nac. 10	3	6	19
	CaO	nac. 10	3	8	21
					22.5
Peroxido de Hidrogeno	H2O2	imp. 8	8	8	24
	SO4Cu.5H2O	nac. 10	9	10	29
	agua	nac. 10	10	10	30
					27.67
Acidod de Caro	H2SO4	nac. 10	3	5	18
	H2O2	imp. 8	8	8	24
	agua	nac. 10	10	10	30
					24

DMP: Disponibilidad de la materia prima

C: Control Estatal

M: Manipulacion de los insumos

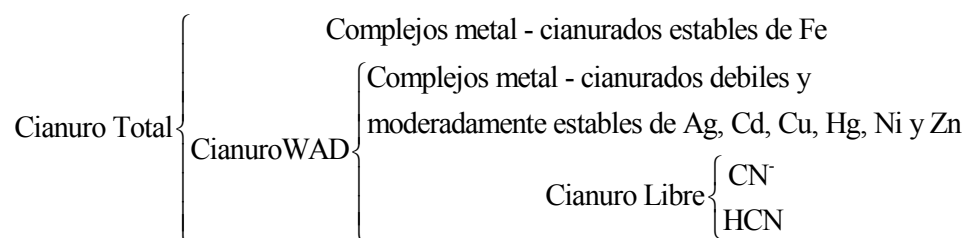
P: Procedencia

7.3. DESCRIPCION DE LA OPORTUNIDAD DE MEJORA

Actualmente en el laboratorio de minerales los residuos cianurados son diluidos con agua teniendo como desechos efluentes con concentraciones de cianuro mayores a 4000 ppm.

Con el proceso que proponemos que es la degradación del cianuro con peróxido de hidrógeno, los niveles de cianuro serán reducidos a niveles inferiores a 100 ppm.

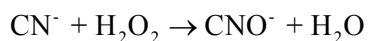
El cianuro se presenta en nuestros efluentes de tres formas:



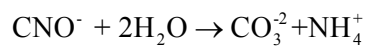
Vamos a estudiar la degradación del cianuro libre y el cianuro WAD con el uso del peróxido de hidrógeno basado en el principio de convertir cianuro a un componente menos tóxico a través de una reacción de oxidación.

El uso de peróxido de hidrógeno es excepcionalmente favorable desde el punto de vista ambiental ya que se forman productos no tóxicos durante la reacción.

El peróxido de hidrógeno oxida el ion cianuro a ion cianato en una sola etapa. Para que la reacción sea optima el rango de pH debe estar entre 10.5 y 11



El cianato (CNO^-) que se ha formado en la reacción de oxidación se hidroliza hasta su conversión en iones carbonatos y amonio.



CUADRO N° 6

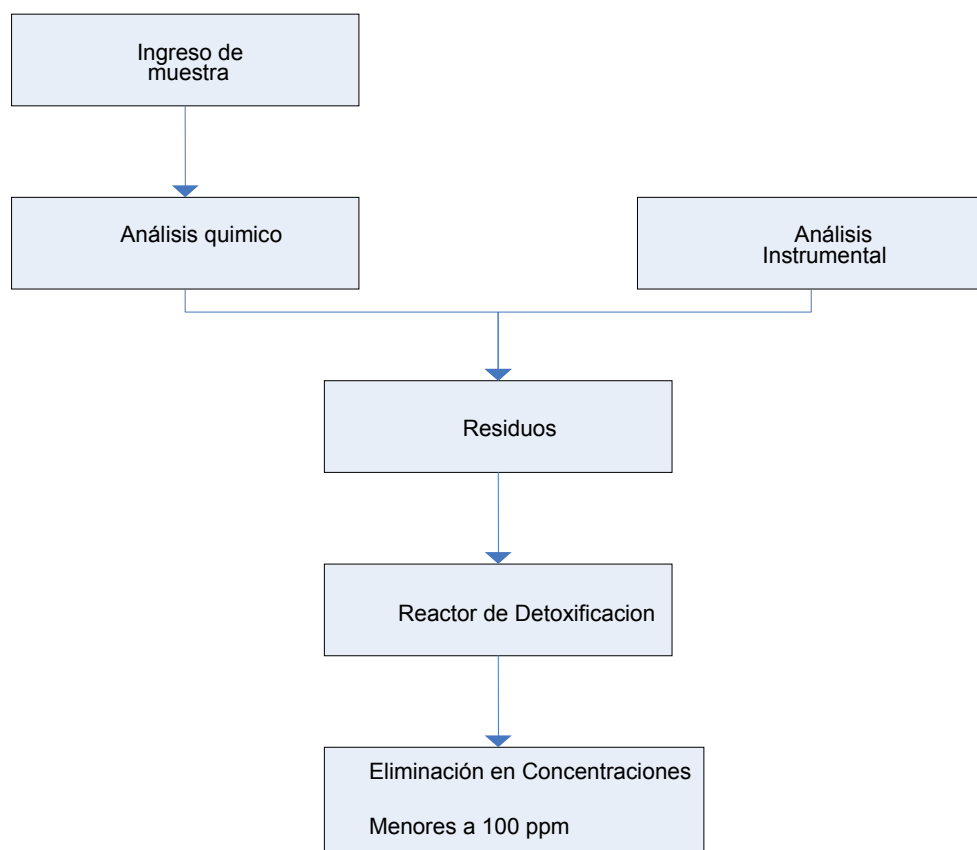
Mapeo del Proceso de Degradación de los residuos cianurados

(proceso mejorado)

N°	Descripción	Tiempo (min.)
1	Ingreso de muestras(pesado)	60
2	Análisis químico	80
3	Análisis instrumental	30
4	Eliminación de desechos	1
5	Degradación del Cianuro	60
6	Verificación	1
Tiempo Total		232

Flujograma N°2

Proceso Mejorado de Eliminación del Efluente Cianuro



7.4. HIPOTESIS

El proceso de oxidación del cianuro utilizando peróxido de hidrógeno, detoxificará los desechos cianurados provenientes del laboratorio de análisis de minerales hasta niveles muy por debajo de las concentraciones iniciales. Permitirá proponer y diseñar un modelo de tratamiento adecuado de éstos efluentes peligrosos además de desarrollar un modelo de gestión ambiental para los efluentes.

8. EXPERIMENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

8.1. EXPERIMENTACION

8.1.1. MATERIALES Y EQUIPOS

Para éste estudio se necesitó una serie de insumos e instrumental para el análisis del proceso. Entre otros tenemos:

1. Materiales:

- Cianuro de Sodio
- Hidróxido de Sodio
- Sulfato de Cobre Pentahidratado
- Peróxido de Hidrogeno
- Nitrato de Plata
- Tiosulfato de Sodio
- Molibdato de Amonio
- Acido Sulfúrico
- Ioduro de Potasio
- Solución Problema (Efluente de Cianuro)
- Material de Vidrio y de Plástico

2. Equipos:

- Balanza Analítica con Precisión de 0.0001 g.
- Bureta de 50 ml.
- Pipetas de 10, 20 ml.
- Agitador magnético
- Termocupla
- Indicadores de pH.
- Picetas para agua desionizada
- Agitador acoplado a un motor de 1.0 HP

8.1.2. CONDICIONES BASE

1. La base del estudio y de los cálculos hechos fueron tomados de dos fuentes importantes que son: DEGUSSA y OCEVIK GOLD MINE
2. Los resultados obtenidos en los estudios fueron comparados con los obtenidos por estas dos fuentes.

8.1.3. CONDICIONES PREVIAS PARA EL ANÁLISIS

1. Se optimizaron las cantidades de los reactivos en función a los encontrados en la data.
2. No se incidió en pruebas sin uso del catalizador de Cobre.
3. Las pruebas se hicieron a una sola temperatura de trabajo que fue la ambiental.

4. Se trabajó solo con métodos volumétricos. Para el caso del Nitrato de plata se encontró una concentración promedio de trabajo de 0.015 molar después de varias pruebas.

5. Se trabajó con peróxido de hidrógeno al 50%, Sulfato de cobre pentahidratado como catalizador y solución cianurada de concentración variable.

6. El ratio de destrucción de cianuro asumido es: 1.2

$$\text{Rate} = \text{H}_2\text{O}_2/\text{CN}^- = 1.2/1$$

7. Las dos variables a considerar para optimizar el tiempo de reacción son: La dosis de catalizador de cobre y la dosis de peróxido de hidrógeno.

8.1.4. PROCEDIMIENTO PARA LAS PRUEBAS DE BANCO O LABORATORIO

1. Se trabajó con 200ml de la solución problema.

2. Se asumió una concentración de CN^- (en la solución problema) del 3% ya que es la concentración máxima de soluciones cianuradas que se utilizan para procesos lixiviantes en el laboratorio.

3. Se determinó el volumen de H_2O_2 y concentración de catalizador a utilizar para 200ml de solución problema.

Para el volumen de H₂O₂:

$$W_{\text{CN}^-} = 200\text{ml} * 3\text{g} / 100\text{ml} = 6\text{g NaCN}$$

$$W_{\text{CN}^-} = 6\text{g NaCN} * 26\text{g CN}^- / 49\text{g NaCN}$$

$$W_{\text{CN}^-} = 3.18\text{g}$$

Ahora:

$$W_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3.18\text{g CN}^- * 34\text{g H}_2\text{O}_2 / 26\text{g CN}^- * 1.2$$

$$W_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5\text{g}$$

Por lo tanto el volumen de H₂O₂ a utilizar será:

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} * 50\text{g} / 100\text{ml} = 5\text{g}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10\text{ml}$$

Para la concentración del catalizador:

$$C_{\text{cat}} = 0.005\text{g ste} / 200\text{ml sol} * 1000\text{ml} / 1\text{L} * 1000\text{mg} / 1\text{g}$$

$$C_{\text{cat}} = 25\text{ppm}$$

Tabla N° 1

Cantidades de los Reactivos en la Prueba de Banco

Volumen de la solución problema	200ml
Volumen del oxidante	10ml
Peso del catalizador (como sulfato de cobre)	0.005g

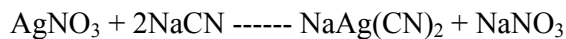
4. Una vez determinado los valores de los reactivos procedemos con la reacción de oxidación, adicionando a la solución problema los 10 ml del oxidante y el peso correspondiente del catalizador para que en un tiempo requerido se logre degradar la solución problema o cianuro.

5. Periódicamente cada 5 minutos sacaremos una alícuota representativa de la solución degradada y la titularemos con AgNO_3 , así cuantificaremos la cantidad de cianuro que está siendo degradado al paso del tiempo. Con éstos datos obtendremos el gráfico Concentración vs. Tiempo.

6. Se trabajó con una concentración de AgNO_3 de 0.01414M, el cual fue previamente estandarizado con una solución de NaCl de la misma concentración.

7. A partir de la concentración y de los volúmenes gastados de la solución valorante obtenemos las concentraciones de la solución problema (C_A) en cada punto de la titulación mediante la siguiente relación.

La reacción de precipitación donde actúa como indicador el IK es:



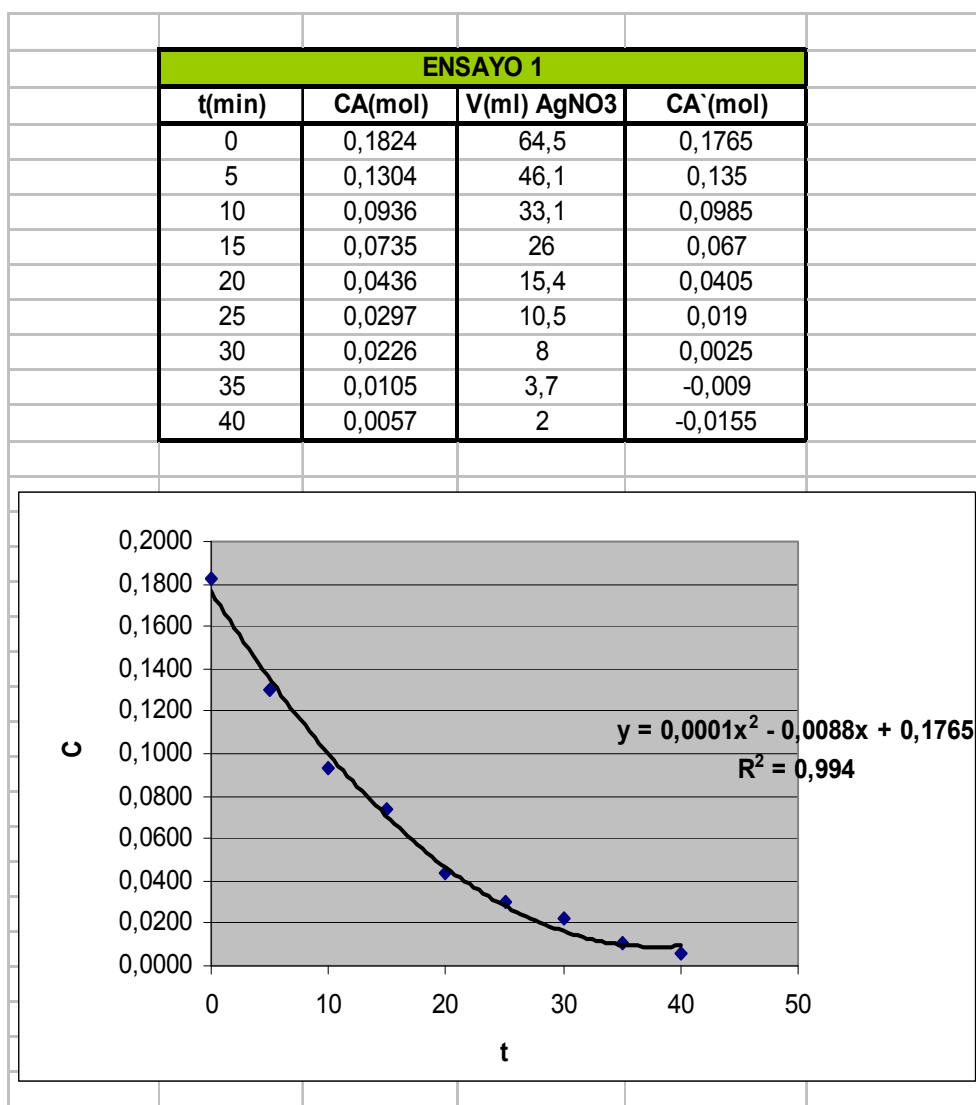
Entonces:

$$C_A = (V_{\text{AgNO}_3}(\text{ml}) * M_{\text{AgNO}_3}(\text{mol/L}) * (2\text{molCN}/1\text{molAgNO}_3)) / V_{\text{CN}}(\text{ml})$$

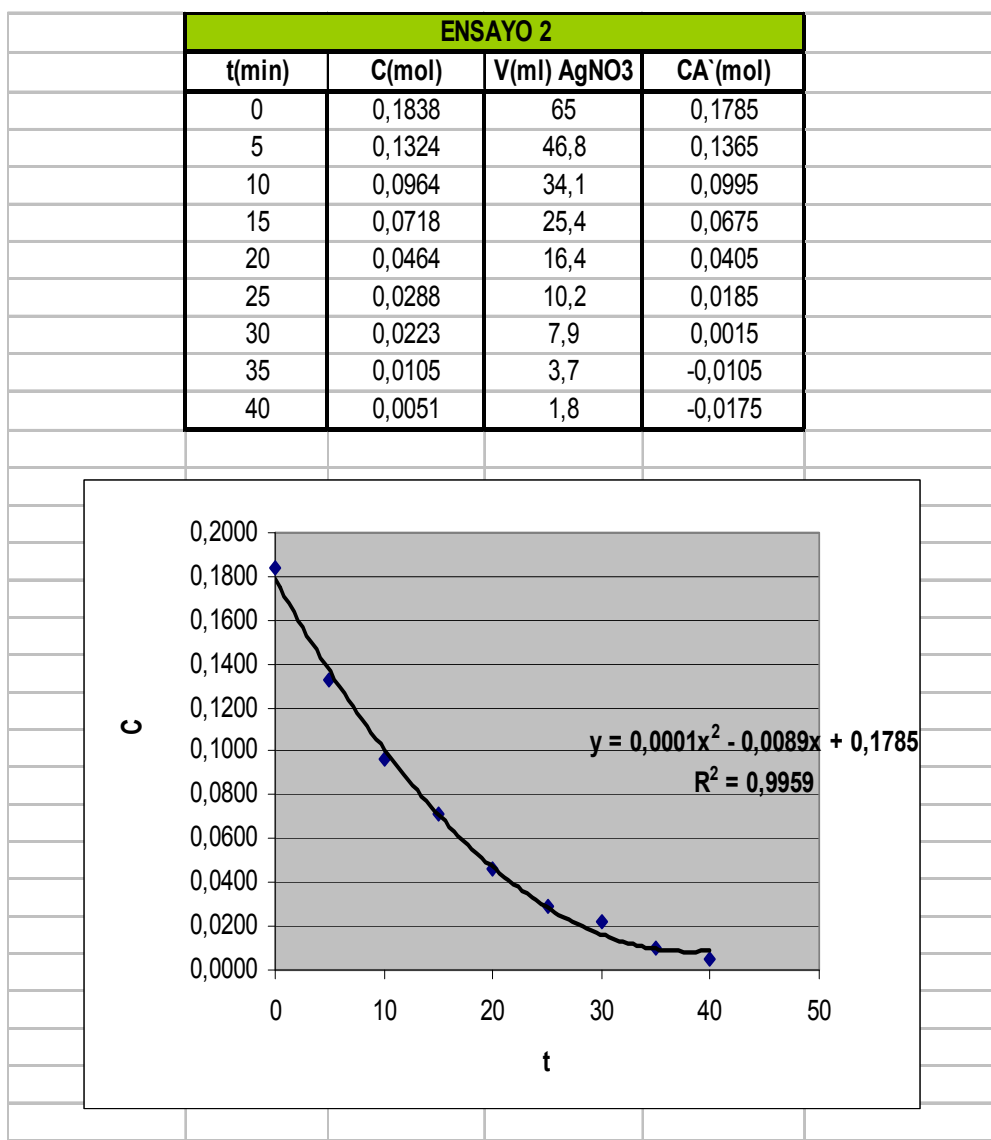
TABLA N° 2 y GRAFICO N° 1

Datos Experimentales Para el Estudio y Determinación de los Parámetros Cinéticos y Gráficos Concentración vs. Tiempo

1.- DATOS DEL PRIMER ENSAYO



2.- DATOS DEL SEGUNDO ENSAYO



3.- DATOS DEL TERCER ENSAYO

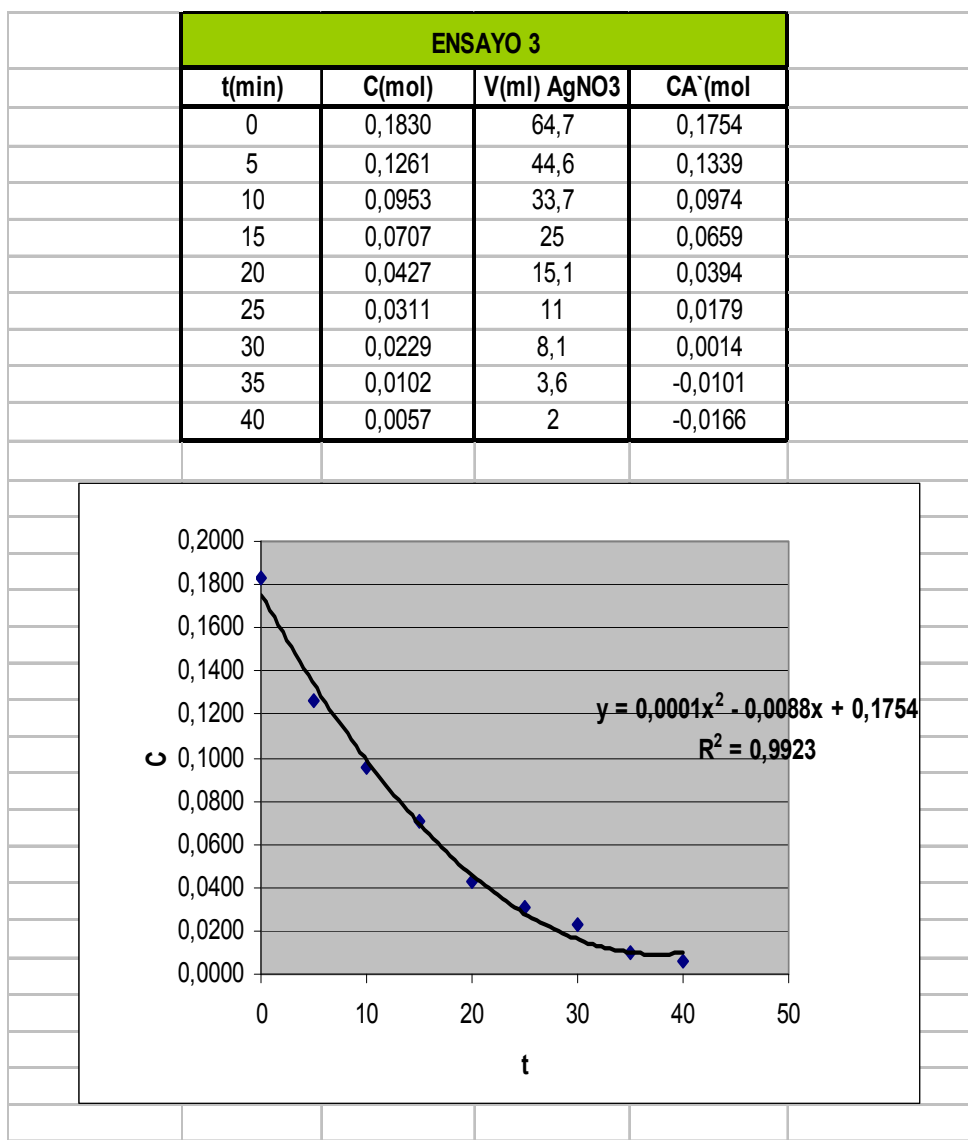


TABLA N° 3

Porcentaje de Destrucción de Cianuro en el Tiempo

t	VAgNO3	CA(M)	CA(ppm)	%DCN-	CB	XA
0	64.5	0.1824	4743	0	0.7353	0.00
5	46.1	0.1304	3390	28.53	0.6833	0.29
10	33.1	0.0936	2434	48.68	0.6465	0.49
15	26	0.0735	1912	59.69	0.6264	0.60
20	15.4	0.0436	1132	76.12	0.5964	0.76
25	10.5	0.0297	772	83.72	0.5826	0.84
30	8	0.0226	588	87.60	0.5755	0.88
35	3.7	0.0105	272	94.26	0.5634	0.94
40	2	0.0057	147	96.90	0.5585	0.97

Primer Ensayo = 97.30%
Segundo Ensayo = 98.20
Tercer Ensayo = 97.31%

8. Con los datos obtenidos de las corridas de oxidación definimos que el modelo matemático que determina la reacción es un polinomio de segundo grado, a partir de el encontramos los valores de CA calculados (CA') y mediante un análisis de regresión lineal (mínimos cuadrados) encontramos los parámetros cinéticos.

9. De la ecuación del desarrollo del modelo cinético (mecanismo de reacción) ítem 6.2.2 tenemos:

$$\begin{aligned} -r_A &= kC_A^\alpha C_B^\beta \\ -\frac{dC_A}{dt} &= kC_A^\alpha C_B^\beta \end{aligned}$$

Sacando logaritmo a cada expresión linealizamos la ecuación. Ahora podemos hacer el análisis por mínimos cuadrados.

$$\ln(-dCA/dt) = \ln K + \alpha \ln CA + \ln \beta CB$$

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2$$

TABLA N° 4

Análisis por mínimos Cuadrados

N	t	CA	ln(CA)-X1	CB	ln(CB)-X2	(-dCA/dt)	ln(-dCA/dt)-Y	X1*Y	X2*Y	X1*X2	X1*X1	X2*X2
0	0	0.1765	-1.73443	0.7353	-0.30748	-0.0088	-4.7330	8.2091	1.4553	0.5333	3.0083	0.0945
1	5	0.135	-2.00248	0.6938	-0.36557	-0.0078	-4.8536	9.7193	1.7743	0.7320	4.0099	0.1336
2	10	0.0985	-2.31770	0.6573	-0.41961	-0.0068	-4.9908	11.5672	2.0942	0.9725	5.3717	0.1761
3	15	0.067	-2.70306	0.6258	-0.46872	-0.0058	-5.1499	13.9205	2.4139	1.2670	7.3065	0.2197
4	20	0.0405	-3.20645	0.5993	-0.51199	-0.0048	-5.3391	17.1197	2.7336	1.6417	10.2813	0.2621
5	25	0.019	-3.96332	0.5778	-0.54853	-0.0038	-5.5728	22.0866	3.0568	2.1740	15.7079	0.3009
6	30	0.0025	-5.99146	0.5613	-0.57750	-0.0028	-5.8781	35.2186	3.3946	3.4601	35.8976	0.3335

SUMX1 =	-21.919
SUMX2 =	-3.1994
SUMY =	-36.517
SUMX1*Y =	117.84
SUMX2*Y =	16.923
SUMX1*X2 =	10.781
SUMX1*X1 =	81.583
SUMX2*X2 =	1.5205

Sistema de Ecuaciones			
-36.517	7	-21.919	-3.1994
117.84	-21.91891	81.583	10.781
16.923	-3.1994077	10.781	1.5205

q =	-3.83
r =	0.15
s =	1.99
K =	0.02171

10. Otra forma de determinar los parámetros cinéticos es aplicando un software que desarrolle la integral de una ecuación en forma iterativa por medio del análisis numérico. Así desarrollamos la ecuación cinética (ítem 6.2.2) y la expresamos en función de X_A .

$$\int dX_A / (1-X_A)^\alpha (\theta-X_A)^\beta = (K/C_{A0}) C_{A0}^{\alpha+\beta} \int dt$$

El proceso consta en lo siguiente:

- Determinar los valores para α y β de la ecuación diferencial anterior para que al ser tabulado nos de una recta y entonces poder hallar el valor de K.
- Los valores de α y β pueden ir desde 0 hasta 2. [0.1,0.2.....1.8,1.9].
- La integración de la ecuación anterior será resuelta por el software y evaluada según la Tabla N° 5, de tal modo que se graficará $f(x)$ integrada y evaluada vs t. X_A será evaluada de 0 a 0.99 y t será evaluado de 0 a 30 min.

11.- Los datos obtenidos experimentalmente son tratados estadísticamente para validar su distribución de probabilidad. En el Anexo F se detalla el análisis estadístico.

TABLA N° 5

Conversión del Reactivo A en el tiempo

t (min)	CA` (mol)	XA
0	0.1765	0
5	0.135	0.24
10	0.0985	0.44
15	0.067	0.62
20	0.0405	0.78
25	0.019	0.9
30	0.0025	0.99

XA = conversión del reactante A

CA0 = conc. Inicial de A = 0.1765

CB0 = conc. Inicial de B = 0.7353

M = θ = CA0/CB0 = 4.16

TABLA N° 6

Análisis por Software Matemático

Para $\alpha = 0.2$

i	t	integral evaluada
1	0.000000	0.000000
2	5.000000	0.019701
3	10.000000	0.038919
4	15.000000	0.059207
5	20.000000	0.080731
6	25.000000	0.100493
7	30.000000	0.120541

Regresión Lineal

El coeficiente de regresión es

$$r=0.999910889481759$$

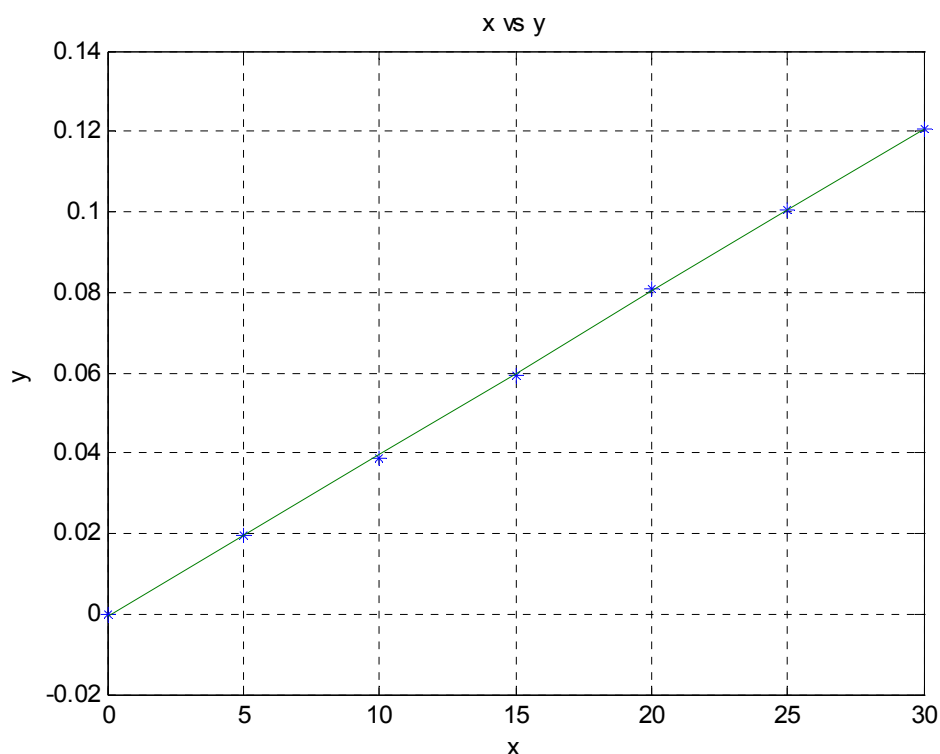
La bondad de ajuste es

$$r^2=0.999821786904203$$

$$\text{Pendiente } m = 0.004036$$

GRAFICO N° 2

Grafico de $f(x)$ vs. t cuando $\alpha = 0.2$ y $\beta = 0.8$



El software matemático nos arroja los valores de la pendiente con lo que podemos encontrar el coeficiente de velocidad K , además de evaluar la linealidad según la variación de α .

En el apéndice E se muestra los gráficos $F(x)$ vs. t y como varia la linealidad a medida que α y β se acercan a la unidad.

A continuación en la siguiente tabla observaremos los coeficientes de regresión de las rectas para cada α .

TABLA N° 7

Tabla de Coeficientes de Regresiones para cada α

n	alpha	coef. de regresión
1	0.100000	0.999233
2	0.200000	0.999911
3	0.300000	0.998641
4	0.400000	0.994927
5	0.500000	0.988237
6	0.600000	0.978069
7	0.700000	0.964039
8	0.800000	0.945994
9	0.900000	0.924110
10	1.000000	0.898940

12.- Determinamos que el mejor α es 0.2 y el mejor β es 1.8. La pendiente es 0.004036, también conocemos el valor de $C_{A0} = 0.1765$. Por lo tanto de acuerdo a la ecuación de diseño podemos encontrar la constante K. Entonces la ecuación de velocidad tiene la forma siguiente:

$$-r_A = -dca/dt = 0.022C_A^{0.2}C_B^{0.8}$$

8.2. DISCUSION DE RESULTADOS

1.- Existen varias concentraciones de cianuro de sodio que se utilizan para los procesos de lixiviación de metales en el laboratorio. La concentración al 3% w/v es la más alta, razón por la cual se convierte en nuestra base de cálculo. A partir de éste porcentaje de cianuro, empezamos a determinar los pesos y volúmenes de los reactivos, teniendo en cuenta la estequiometría diseñada y el tiempo de reacción que se quiere obtener.

2.- Los datos del peróxido de hidrógeno y del catalizador de cobre se calculan a partir de las especificaciones del proveedor y de los datos proporcionados en los OVERWIES de las patentes. La solución de peróxido trabajada fue de 50%w/v, mientras que la concentración del catalizador va entre los 20 y 30 ppm.

3.- Existe un margen de exceso de peróxido frente al cianuro en todos los casos consultados. Para ésta ocasión es del 20%, así que nuestro ratio de destrucción de cianuro es de $1.2\text{H}_2\text{O}_2/1.0\text{CN}^-$.

4.- La concentración del nitrato de plata encontrada para las pruebas de degradación es de 0.01414M. Para esto partimos de una concentración inicial de 0.1M y mediante ensayos de prueba y error determinamos la concentración final de trabajo. Las soluciones de Nitrato de plata fueron estandarizadas con ClNa como patrón primario. Haciendo uso de los volúmenes de la solución valorante y de su concentración estandarizada encontramos los valores de la concentración de cianuro (C_A) en cada periodo de análisis; así construimos la gráfica C_A vs. t .

5.- La gráfica C_A vs t nos muestra tres ensayos para la degradación del cianuro, donde la distribución de los puntos presentan una tendencia polinómica de segundo grado con una correlación del 99% que respalda el ajuste del modelo.

6.- El análisis por mínimos cuadrados nos da los parámetros cinéticos muy cercanos a los valores arrojados por el software MATLAB cuyos resultados son más precisos.

7.- Cuando graficamos C_A vs t se hace un ajuste de los valores de C_A en la ecuación polinómica, encontrando los valores calculados de C_A que son enunciados como CA' . Este ajuste hace representativos los datos tomados hasta el minuto 30 ($t=30\text{min}$) y ya no hasta el minuto 40 que fueron los datos tomados inicialmente.

8.- Al hacer uso del programa matemático notaremos que la correlación se hace menos lineal mientras α y β se acercan a 1, esto nos afirma la suposición que la reacción nos es elemental.

9.- Los 200 ml de solución problema, nos ayudaron a desarrollar un modelo matemático que describe correctamente el comportamiento de la reacción de oxidación, ya que la correlación encontrada en los ensayos esta en el orden de 0.999. Aun así sería considerable ajustar dicho volumen a uno mayor, entre 500ml. o 700ml.

10.- Si el volumen de solución problema aumenta, tener en cuenta que varían también los valores del volumen y la concentración del oxidante y catalizador respectivamente (Ver Ítem 8.1.4 Procedimiento para las Pruebas de Banco o Laboratorio). Esto amerita un nuevo cálculo para dichos valores.

11.- Incidimos en un análisis factorial para evaluar la optimización de la dosificación de los reactivos. Nótese que si se aumenta el volumen de solución problema no necesariamente aumenta la cantidad de catalizador, no necesariamente aumentando la dosis de oxidante y catalizador mejoraremos el tiempo de reacción y la degradación del desecho de cianuro.

9. EVALUACION ECONOMICA DEL PROYECTO

9.1. Análisis Costo - Efectividad

A partir de los resultados de costo de inversión y de operación del proyecto se procede a realizar el análisis costo efectividad. Para esto se va a realizar un flujo de caja proyectando los costos calculados.

Los supuestos para elaborar el flujo de caja son:

- El proyecto tiene una vida útil de 10 años
- La tasa de descuento (td) es del 11%

7.2. Valor Actual de Costos (VAC)

El valor actual de costos, es el resultado de descontar una o más cantidades futuras al presente utilizando una determinada tasa de descuento. La tasa de descuento refleja el valor temporal del dinero y el elemento riesgo que existe en un flujo de caja previsto para el futuro.

El valor actual de costos se utiliza cuando:

- Beneficios difíciles de medir, pero se reconoce son deseables.
- Los beneficios de dos alternativas son idénticos.
- En ambos casos se busca alternativa de mínimo costo.

Nuestro proyecto al ser de carácter medioambiental tendrá una Evaluación Económica Costo-Eficiencia, así:

$$VAC = I_0 + \sum_{t=1}^n \frac{C_t}{(1+r)^t}$$

Donde:

C_t = Costos al final de cada periodo

Cuando se relaciona el VAC con alguna variable del proyecto, se convierte en indicador Costo – Eficiencia.

Para nuestro proyecto el indicador Costo-Eficiencia (ICE) es:

ICE: US\$/ Kg de CN- destruido

El análisis de costos está en función a dos alternativas de trabajo. Seguir con la forma tradicional de eliminación de efluentes cianurados o emprender un proyecto de mejora. En el Anexo D detallamos los cuadros de costos para ambas alternativas, es decir para los procesos con y sin proyecto de mejora, así también mostramos un cuadro de evaluación económica y uno de análisis de sensibilidad para una variación de costos de +/- 20%.

El siguiente cuadro resumen nos muestra las diferencias claras entre un proceso con proyecto y otro sin proyecto y lo factible que es iniciar un proyecto de degradación de cianuro.

Tabla N° 8

VAC, ICE Para Modelos Presentados

	VAC	CN destruido kg	ICE
Con Proyecto	\$12,664.23	2324	5.45
Sin Proyecto	\$27,181.67	1	27181.67

10. OBSERVACIONES, CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES

10.1. OBSERVACIONES

1.- Al mezclar los residuos cianurados con el H_2O_2 comercial y la dosis de catalizador calculado, en los primeros 30 minutos de la reacción, no se nota ningún cambio físico. Después de éste periodo de tiempo, es la efervescencia de la mezcla el fenómeno más notorio. Y lo es mas en las pruebas hechas a nivel piloto.

2.- Durante éste periodo sacamos las alícuotas para hacer las valoraciones respectivas. Después de éste lapso de tiempo obtenemos una efervescencia repentina que nos indica la formación de los iones carbonatados que van acompañados de un considerable olor a amoníaco que se desprende una vez terminada el experimento.

3.- Una vez producida la efervescencia, al tomar una alícuota y analizarla por el método argentométrico obtenemos una reducción apreciable del volumen gastado de $AgNO_3$ a diferencia de las valoraciones hechas antes de la efervescencia mencionada indicando que existe un gradiente de degradación de cianuro.

4.- A medida que la reacción se va desarrollando, notamos un cambio de color en la solución a casi marrón (sucede por lo general en pruebas piloto y cuando existe un excedente de catalizador). Esto por la formación de lodos que son básicamente hidróxidos y complejos cianurados de hierro y cobre, los cuales precipitan y cuya verificación es efectiva. Debemos anotar que la formación de estos lodos va estar en función proporcional a la cantidad de sulfato de cobre adicionado en la solución a reaccionar.

5.- La efervescencia que existe va acompañado de un ligero cambio en la temperatura de la reacción. La solución pasa de una temperatura de $22^{\circ}C$ a $30^{\circ}C$.

6.- El pH siempre se mantuvo constante, con un valor entre 10 y 11 desde que las soluciones entran al reactor hasta el final de la reacción, razón por la que los productos pudieran ser reutilizados en otra operación como la de neutralización de

soluciones acidas. (Esto exige un estudio profundo y la utilización de una técnica de cuantificación que nos proporcione y garantice que los valores que salen de la reacción de degradación sean menores a 1ppm en los niveles de cianuro.)

7.- El punto de viraje en la valoración argentométrica es un tanto dificultoso de observar y más cuando la concentración de cianuro disminuye.

8.- Tenemos que mencionar que muchas de las observaciones que ahora anotamos no fueran vistas en las pruebas a nivel de banco ya que se trabajó con cianuro sintético, mientras que para las pruebas a nivel piloto utilizamos desechos de cianuro del laboratorio.

10.2. CONCLUSIONES

1.- Para determinar la demanda total de peróxido a utilizar, se tiene que caracterizar el efluente a trabajar para conocer el tipo de cianuro a degradar.

2.- Al hacer el análisis termodinámico, mantuvimos constante la variable temperatura. Es común en éste tipo de reacciones donde varia la concentración, hacer un análisis con temperatura constante.

3.- El pH al permanecer constante nos permite optimizar el modelo de una forma mas simplificada.

4.- La reacción de oxidación de CN^- a OCN^- es casi completa como la oxidación del OCN^- en iones CO_3^{-2} y NH_4^+

5.- El método volumétrico no nos ayuda a cuantificar niveles menores de los 100ppm por lo que es necesario utilizar otros métodos como el de la Destilación en Cámaras para cuantificar niveles de cianuro más bajos. Aun así con el método Volumétrico hemos cumplido el objetivo trazado, desarrollando una primera etapa del trabajo.

6.- La comparación del proyecto a ambos niveles laboratorio y piloto, y las semejanzas entre los resultados de ambos, nos permite concluir que será muy similar

para un escalamiento mayor por la reproducibilidad de los datos y condiciones de operación.

7.- El proyecto es del tipo medioambiental, pero tomará otro giro si en un futuro entre en vigencia leyes de desechos industriales.

8.- Implementar el sistema de detoxificación no nos generará beneficios de tipo monetario, mas si una performance en el procesamiento de residuos cianurados y el plus más importante es que el cianuro se podrá convertir en sustancias de toxicidad muy inferior que podrán ser reutilizados o desechados libres de contaminación.

9.- Por el lado de los réditos económicos, se podría empezar a hablar de ello, una vez que en nuestro país se haga cumplir y respetar las leyes que traten sobre los desechos vertidos por las industrias, para el cual las multas se incrementarían de forma exponencial teniendo en cuenta los niveles de cianuro que se desechan, los que sobrepasan en miles de veces los límites permisibles exigidos por DIGESSA Y EL MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS.

10.- Como podemos ver nuestro proceso ha superado las expectativas trazadas para la degradación del cianuro. Nos habíamos propuesto bajar los niveles de cianuro en los efluentes a concentraciones menores de 500 ppm, y por el método elegido hemos llegado obtener concentraciones de hasta 100ppm.

11.- El análisis estadístico a un 95% de intervalo de confianza nos dice que los datos trabajados son reproducibles entre ensayos. Los datos presentan una distribución normal determinado por el método de Anderson Darlin, mientras que Barlett y la homogeneidad nos indica que en los tres ensayos realizados existe una alta precisión.

10.3. RECOMENDACIONES

1.- Aumentar el número de pruebas de ensayo, esto ayudará a tener mayor precisión en los datos y mayor certeza del modelo aleatorio que empleamos.

2.- Monitorear los cambios de temperatura y evolución del calor, conociendo las variables termodinámicas podremos obtener un diseño mas detallado del reactor

3.- Calcular mediante análisis experimental la velocidad de agitación óptima para el reactor. No es una condición importante pero ayudaría a optimizar el tiempo de reacción

4.- Para la selección de materiales de construcción, utensilio de análisis y manipulación tener en consideración el alto índice de corrosividad del peróxido de hidrógeno.

5.- Los análisis químicos instrumentales que se tienen que llevar a cabo para la cuantificación de la concentración de CN- tienen que tener una alta sensibilidad para poder asegurar la máxima detoxificación de nuestros efluentes. Por tal razón recomendamos como una segunda parte del trabajo, cuantificar el desecho degradado con una técnica que sea sensible a concentraciones menores a 1ppm.

6.- Hacer un estudio sobre la optimización en las cantidades de los reactivos a utilizar que puede realizarse a través de un análisis factorial de dos variables utilizando algoritmos como el de Yates.

7.- Después de realizar y analizar los estudios experimentales y las observaciones correspondientes sugerimos una investigación mas profunda del uso del residuo final del tratamiento de detoxificación como agente neutralizante para los residuos ácidos, ya que los productos finales son iones CO_3^{2-} y NH_4^+ con $\text{pH} = 10$ lo que indica la basicidad del efluente final detoxificado indicando así un potencial neutralizador de ácido que debe ser investigado.

8.- Implementar y poner en funcionamiento el sistema de detoxificación, por su bajo costo, fácil manejo y por el plus y alta performance que dará a un laboratorio de análisis de minerales.

9.- Hacer los estudios pertinentes para poder automatizar el sistema de detoxificación.

10.- Hacer el análisis estadístico correspondiente par cada nivel de ensayo realizado, ya que éste será el sustento para poder demostrar que los resultados trabajados son confiables.

11.- Recomendamos utilizar algún indicador que nos ayude a observar mejor el viraje del CN- en la reacción Argentométrica.

12.- Como parte del proceso de mejoramiento en las pruebas de banco, recomendamos aumentar el volumen de muestra problema a niveles mayores de 200 ml. De ésta manera trabajaremos con un volumen más representativo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) BERASTAN, Arturo. “Destrucción de cianuros en efluentes mineros” 1ª ed. Lima Peru. Editorial Horizonte S.A.
- 2) BOTZ. “Overview of treatment methods mining” Environmental management mining journal Ltd. London VR. May 2001. p. 28-30
- 3) CARRASCO VENEGAS, Luis. “Métodos Numéricos” 1ª ed. Editorial América Lima-Perú 2002. p. 71-93
- 4) C.A. YOUNG and T. S. JORDAN. “Proceedings of the 10th annual conferences on Hazardous Waste Research” Department of metallurgical Engineering Montana Tech.
- 5) GARCIA DE JALON, J RODRIGUEZ J. “Aprenda MATLAB 6.1” Escuela Tecnica Superior de Ingenieros Industriales 1º Ed. Madrid 2001.
- 6) MINISTERIO DE ENRGIA Y MINAS GOBIERNO DEL PERU “Guía Ambiental para el Manejo de Cianuro” Lima-Perú 2005.
- 7) KNORRE. H. & GRIFFITS, A. “Cyanide Detoxification with hydrogen peroxide using the Degussa process” WERCK WOLFANG Germany 1990.

- 8) KATIS M. AKCIL A. KARAKAYA E. YIGIT N.O. "Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores" Department of Environmental Engineering. Demirel University Turkey. April 2004.
- 9) LEVENSPIEL, Octave. "Ingeniería de las reacciones químicas" 3ª ed. México. Editorial Limusa Wiley 2004. p. 81
- 10) FOGLER, H. Scout. "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas" 3ª ed. Pearson Educación, México, 2001.
- 11) MISARI, Fidel. "Metalurgia del oro" 1ª ed. Lima-Perú. Editorial H&G 1994. p. 433
- 12) MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS "Norma de Emisiones para la Regulación de Contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado" Santiago de Chile de 2000.
- 13) PONS MUZZO, Gaston. "Fisicoquímica" 5ª ed. Lima-Peru. Editorial Universo p. 570
- 14) SKOOG/WEST/HOLLER. "Química Analítica" 6ª ed. McGraw-Hill Mexico 1995. p. 615
- 15) U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OFFICE OF SOLID WASTE. Technical report. "Treatment of Cyanide Heap Leaches and Tailings" Washington. September 1994.

16) VOGEL, Arthur. “Química analítica cualitativa” 5ª ed. Buenos Aires. Editorial Kapelusz 1974. p. 635

17) TESIS “Diseño de una planta de Recuperación de Sulfato de Aluminio a partir de los Lodos de una Descarga de una Planta de Tratamientos de Agua” Callao 1983. p. 163-235

18) TESIS “Manejo Ambiental de Residuos de Cianuración de Oro en el Laboratorio Metalúrgico de la Facultad de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann. Tacna 2008 p. 240

ANEXO A

Propiedades Químicas y Físicas de Algunos Cianuros Simples

Compuesto	Unidades	Cloruro de Cianógeno	Cianuro de Sodio	Cianuro de Potasio	Cianuro de Calcio	Cianuro de Bario	Cianuro de Cianógeno
Fórmula		HCN	NaCN	KCN	Ca(CN) ₂	Ba (CN) ₂	(CN) ₂
Peso Fórmula		27.03	49.01	65.11	92.12	189.4	52.4
Estado sólido		Gas	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Gas
Color		Sin color	Blanco	Blanco	Sin color o Blanco	Blanco	Sin color
Olor		a almendra ligeramente amargo	Sin olor	a almendra ligeramente amargo	a almendra ligeramente amargo		
Gravedad Específica			1.60	1.553	1.8 - .9		
Densidad	g/L (gas)	0.901					2.335
Punto de Fusión	°C	-13.24	563.7	634.5			-27.9
Punto de Ebullición	°C	25.7	1496				-20.7
Solubilidad en Agua		Miscible	48 g/100mL @ 10°C	71.6 g/100mL @ 25°C	Soluble con evol. gradual de HCN	Soluble	Soluble
Solventes Orgánicos		Sol. etOH	Sol. etOH y Formamide	Sl.sl. etOH		Sol.etOH	Sol.etOH

Compuesto	Unidades	Cloruro de cianogeno	Cianuro cuproso	Cianuro de Cadmio	Cianuro de Zinc	Cianuro de Plata	Cianuro Mercurico
Fórmula		CNCl	CuCN	Cd(CN) ₂	Zn(CN) ₂	Ag CN	Hg(CN) ₂
Peso Fórmula		61.47	89.56	164.45	117.41	133.84	252.59
Estado sólido		Gas	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido
Color		Sin color	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Olor		Altamente irritante					
Gravedad Específica			2.92		1.852	3.95	
Densidad	g/L (gas)	1.186					
Punto de Fusión	°C	-6.0	d473(en N ₂)	d200	d800	d320	
Punto de Ebullición	°C	12.66					
Solubilidad en Agua		Soluble	Insoluble	0.0247 partes /100@18°C	5 mg/L	0.23 mg/L	Soluble
log Ksol			-19.52		-15.5	-15.66	
Referencias			Sharpe (1976)		Smith (1976)	Smith(1976)	
Solventes Orgánicos		Sol. etOH y éter etílico	Insoluble etOH		Insoluble etOH	Insoluble etOH	Sol.meOH etOH

ANEXO B

Solubilidad de metales y minerales en soluciones de Cianuro

Metal	Mineral	Fórmula	Porcentaje disuelto en 24 horas
Oro	Calaverita	AuTe_2	Fácilmente soluble
Plata	Argentita	Ag_2S	Fácilmente soluble
	Cerargirita	AgCl	Fácilmente soluble
	Proustita	Ag_3AsS_3	Difícilmente soluble
	Pirargirita	Ag_3SbS_3	Difícilmente soluble
	Azurita	$2\text{CuCo}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	94,5
Cobre	Malaquita	$\text{CuCo}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	90,2
	Calcocita	Cu_2S	90,2
	Cuprita	Cu_2O	85,5
	Bornita	$\text{FeS} \cdot 2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$	70
	Enargita	$3\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$	65,8
	Tetrahedrina	$4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	21,9
	Crisocola	CuSiO_3	11,8
	Calcopirita	CuFeS_2	5,6
	Smithsonita	ZnCO_3	40,2
	Cincita	ZnO	35,2
Zinc	Hidrocincita	$3\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35,1
	Franclinita	$(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$	20,2
	Esfalerita	ZnS	18,4
	Gelamina	$\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	13,4
	Willermita	Zn_2SiO_4	13,1
	Pirrotita	FeS	Fácilmente soluble
	Pirita	FeS_2	Difícilmente soluble
Hierro	Hematita	Fe_2O_3	Difícilmente soluble
	Magnetita	Fe_3O_4	Practicamente insol.
	Siderita	FeCO_3	Practicamente insol.
	Oropimente	As_2S_3	73
	Rejalgar	As_2S_2	9,4
Arsénico	Arsenopirita	FeAsS	0,9
Antimonio	Estibina	Sb_2S_3	21,1
Plomo	Galena	PbS	Soluble a pH alto

ANEXO C

TITULACIONES

C.1. VALORACION ARGENTOMETRICA

OBJETIVO:

Determinar la Concentración de Cianuro, utilizando como valorante, Solución de AgNO_3 0.015M.

REACTIVOS Y EQUIPOS:

- Solución de AgNO_3 0.015M.
- Solución de IK 3% como indicador
- Alícuota de 10 mL de muestra problema (de la reacción de oxidación del cianuro)
- Bureta
- Magnetos y Agitadores
- Vasos de 400 ml
- Picetas de agua ultra pura

PROCEDIMIENTO:

- Sacar la alícuota de 10 mL de la solución problema (muestreo cada 10 min.)
- Verter en un vaso y adicionar la solución de IK (la solución es transparente)
- Titular con la solución de AgNO_3 hasta viraje a amarillo pálido, verificar el gasto de volumen en la bureta.

ESTANDARIZACION:

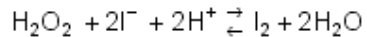
Para estandarizar el nitrato de plata, se utiliza como patrón primario el cloruro de sodio. La concentración de cloruro de sodio utilizada es la misma que la del nitrato de plata. Y se sigue el mismo procedimiento para analizar una muestra.

C.2. VALORACION YODOMÉTRICA

OBJETIVO:

Determinar la concentración de peróxido de hidrogeno al final de la reacción de oxidación para saber si existe descomposición total de este.

La determinación yodométrica de peróxido de hidrógeno es posible porque el peróxido de hidrógeno reacciona con los iones yoduro en medio ácido, según la ecuación:



Esta reacción es muy lenta, pero puede ser catalizada por los iones molibdato, (MoO_4^{2-}). El orden de adición de los reactivos debe ser obedecido estrictamente.

Antes de iniciar las determinaciones, prepare una solución de molibdato de amonio 3% m/v, que será utilizada como catalizador. Esta sal de amonio generalmente demora para disolver. Debido a su consumo mínimo en los experimentos, se sugiere preparar pequeños volúmenes de esta solución.

REACTIVOS Y EQUIPOS:

- Solución de tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1M
- Molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ al 3% v/v
- Solución ácida de ácido sulfúrico H_2SO_4 4:1 en agua.
- Solución de almidón

PROCEDIMIENTO:

Usándose una pipeta calibrada de 10 mL, se toma una alícuota de la muestra y se diluye a 500 mL con agua destilada en una fiola. Homogenizar y pipetear una porción de 10 mL de esta solución, transfiriéndola a un vaso. Con la ayuda de una probeta, se adiciona 10 mL de ácido sulfúrico 1+4 v/v, 2 g de yoduro de potasio y 3 gotas de una solución neutra de molibdato de amonio a 3% m/v al vaso.

Los reactivos deben ser adicionados exactamente en el orden descrito anteriormente. En el caso de que este orden de adición no sea obedecido el análisis resultará errado.

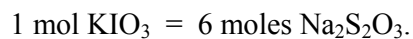
Usándose una bureta con capacidad para 50 mL, se titula la solución resultante con la solución-estándar de tiosulfato de sodio, hasta el pasaje del color castaño

característico para amarillo pálido. Adicionar 2 mL de la solución de almidón y titular hasta el viraje abrupto del color azul oscuro a incoloro. Anotar el volumen de la solución de tiosulfato gastado en la titulación.

ESTANDARIZACIÓN:

Para estandarizar el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se necesita otro agente oxidante de concentración conocida. Se utilizó KIO_3 0.2M como patrón primario.

La relación molar entre ambos es:



ANEXO D

EVALUACIÓN ECONOMICA

Costos del Proceso de Dilucion del Efluente Cianurado (sin proyecto)

Inversion de Capital Fijo (ICF)

Costos de Equipo de proceso

	UND	CANTIDAD	Costo(US\$)/UND	Total
Tanque de PVC con agitador y accesorios	-	0	1119	0
Tuberias de PVC	m	0	4	0
Valvulas	-	0	10	0
Total ICF				0

Base de Calculo: 1 dia de operación

Capital de Trabajo

Insumos

	UND	CANTIDAD	Costo(US\$)/UND	Total
Peroxido de hidrogeno 50% Grado tecnico	kg	0.00	0.92	0.00
Sulfato de cobre Grado tecnico	g	0.00	0.002	0.00
Agua de proceso	L	3000.00	0.001	3.00
Energia electrica	kw-h	0.00	0.1	0.00
Implementos de trabajo	-	1.00	1	1.00

Sueldo de personal

	Nro de h-h	Nro de Operarios	Sueldo/día	Total
Mano de obra directa	2	1	3.40	6.81

Costos de Mantenimiento

Mantenimiento Tecnico				Total
				0.00
Imprevistos(0.2 % ICF)				0.00

Sub Total 1 Dia 10.81 US\$/dia

Total Anual 3945.53

Inversion Total 3945.53 US\$/año

Costos para la Implementacion del Proyecto

Inversion de Capital Fijo (ICF)

Costos de Equipo de proceso	UND	CANTIDAD	Costo(US\$)/UND	Total US\$
Tanque de PVC con agitador y accesorios	-	1	1119	1119.00
Tuberias de PVC	m	4	4	16.00
Valvulas	-	2	10	20.00
Total ICF				1155.00

Base de Calculo: 1 dia de operación

Capital de Trabajo

Insumos

	UND	CANTIDAD	Costo(US\$)/UND	Total US\$
Peroxido de hidrogeno 50% Grado tecnico	kg	0.60	0.92	0.55
Sulfato de cobre Grado tecnico	g	40.00	0.002	0.09
Agua de proceso	L	60.00	0.001	0.06
Energia electrica	kw-h	0.75	0.10	0.07
Implementos de trabajo	-	1.00	1.00	1.00

Sueldo de personal

	N° de h-h	N° de Operarios	Sueldo/hora	Total US\$
Mano de obra directa	0.5	1	3.40	1.70

Costos de Mantenimiento

Mantenimiento Tecnico (2 % ICF/Mes)	Total US\$
Imprevistos(0.2 % ICF/Semanal)	0.77
	0.33

Sub Total 1 Dia 4.58 US\$/dia

Total Anual 1670.61

Inversion Total Anual 2825.61 US\$/año

Evaluacion Economica Sin Proyecto

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Inversion	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Costo de operación	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53
Costo total	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53
Periodo	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Flujo de costo	3945.53	3554.53	3202.28	2884.94	2599.04	2341.48	2109.44	1900.40	1712.07	1542.41	1389.55

VAC	\$27,181.67	COK	0.11
Cianuro destruido kg en 10 años	1		
ICE	27181.67 \$/kg de CN- destruido		

Evaluacion Economica Con Proyecto

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Inversion	1155	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Costo de operación	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61
Costo total	2825.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61
Periodo	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Flujo de costo	2825.61	1505.06	1355.91	1221.54	1100.48	991.43	893.18	804.66	724.92	653.08	588.36

VAC	\$12,664.23	COK	0.11
Cianuro destruido kg en 10 años	2324		
ICE	5.45 \$/kg de CN- destruido		

Cantidad promedio anual de CN destruido kg	232.4
--	-------

	VAC	CN destruido kg	ICE
Con Proyecto	\$12,664.23	2324	5.45
Sin Proyecto	\$27,181.67	1	27181.67

Evaluacion Economica Sin Proyecto

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Inversion	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Costo variable	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53
Costo total	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53	3945.53
Periodo	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Costo variable	3945.53	3554.53	3202.28	2884.94	2599.04	2341.48	2109.44	1900.40	1712.07	1542.41	1389.55
0.8	1336.49	2843.62	2561.82	2307.95	2079.23	1873.18	1687.55	1520.32	1369.66	1233.92	1111.64
1	3945.53	3554.53	3202.28	2884.94	2599.04	2341.48	2109.44	1900.40	1712.07	1542.41	1389.55
1.2	4734.64	4265.44	3842.74	3461.92	3118.85	2809.78	2531.33	2280.48	2054.48	1850.89	1667.47

β	VAC \$	ICE \$/kg de CN destruido
0.8	19925.40	19925.40
1	27181.67	27181.67
1.2	32618.00	32618.00

Cianuro destruido kg en 10 años	1
--	----------

COK	0.11
------------	-------------

Evaluacion Economica Con Proyecto

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Inversion	1155	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Costo variable	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61
Costo total	2825.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61	1670.61
Periodo	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Costo variable	1670.61	1505.06	1355.91	1221.54	1100.48	991.43	893.18	804.66	724.92	653.08	588.36
0.8	2491.49	1204.04	1084.72	977.23	880.39	793.14	714.54	643.73	579.94	522.47	470.69
1	2825.61	1505.06	1355.91	1221.54	1100.48	991.43	893.18	804.66	724.92	653.08	588.36
1.2	3159.73	1806.07	1627.09	1465.84	1320.58	1189.71	1071.81	965.60	869.91	783.70	706.04

β	VAC \$	ICE \$/kg de CN destruido
0.8	10362.38	4.46
1	12664.23	5.45
1.2	14966.08	6.44

Cianuro destruido kg en 10 años	2324
--	-------------

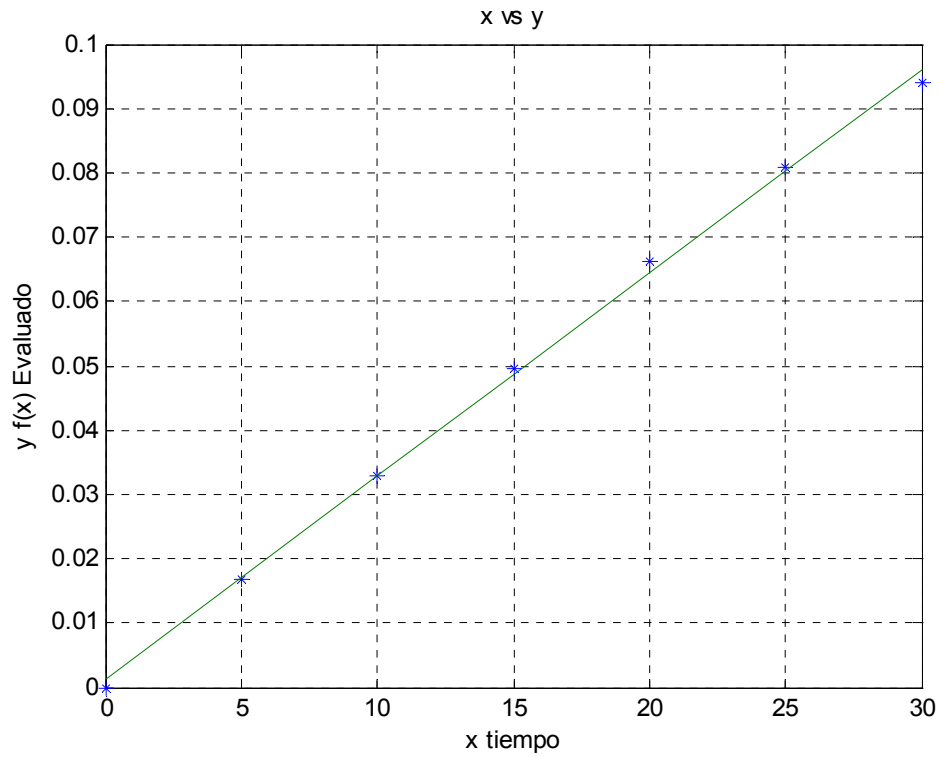
COK	0.11
------------	-------------

Cant. promedio anual de CN destruido kg	232.4
--	--------------

ANEXO E

Gráficos f(X) vs. tiempo cuando α va de 0.1 a 1.0 obtenidos por MATLAB

Para $\alpha = 0.1$



REGRESIÓN LINEAL

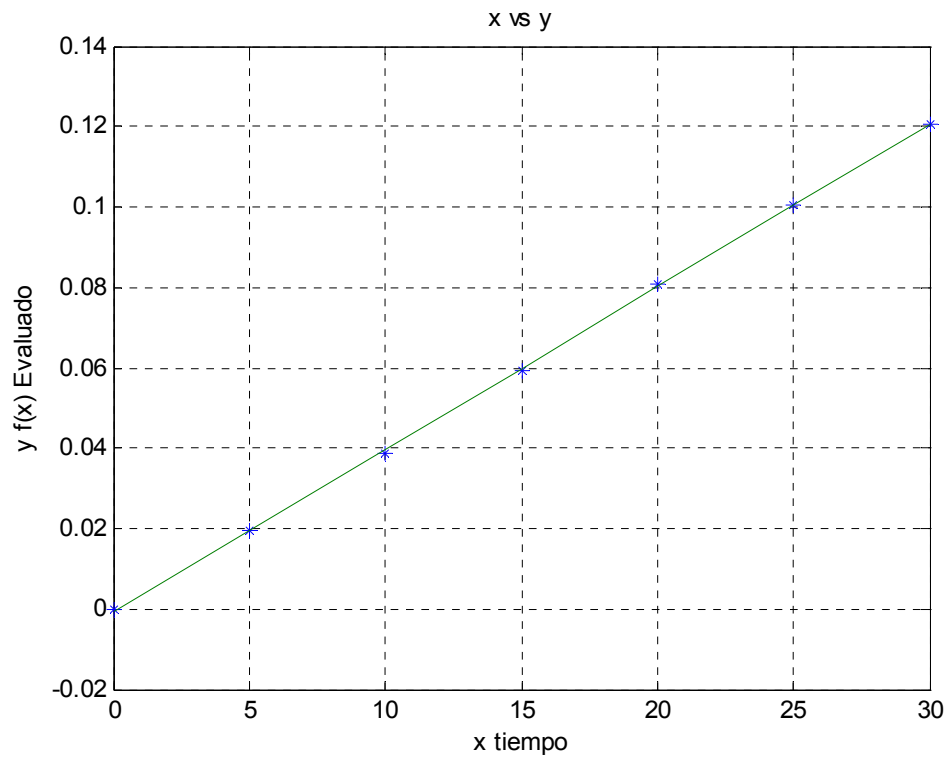
El coeficiente de regresión es

$$r=0.999232994411666$$

La bondad de ajuste es

$$r^2=0.998466577120905$$

Para $\alpha = 0.2$



REGRESIÓN LINEAL

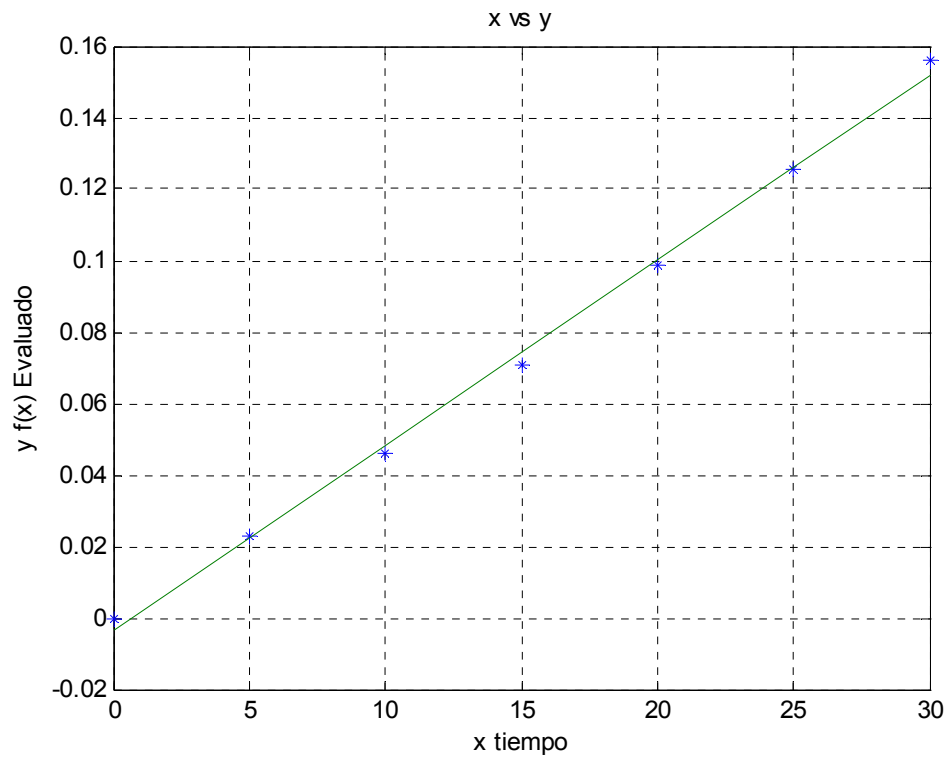
El coeficiente de regresión es

$$r=0.999910889481759$$

La bondad de ajuste es

$$r^2=0.999821786904203$$

Para $\alpha = 0.3$



REGRESIÓN LINEAL

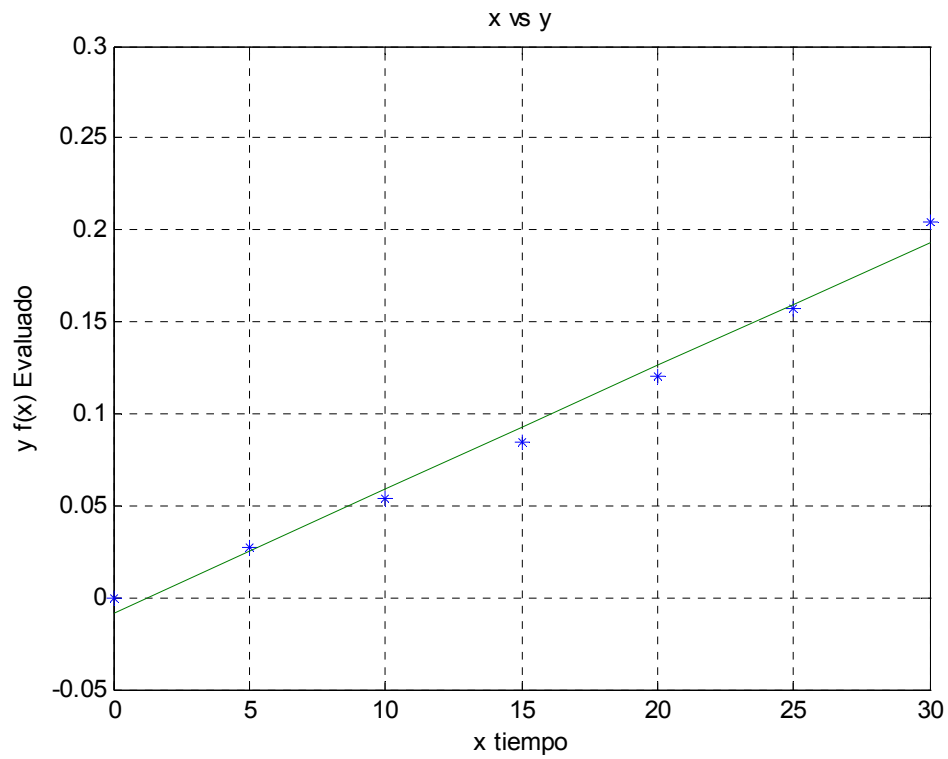
El coeficiente de regresión es

$$r=0.998641061312548$$

La bondad de ajuste es

$$r^2=0.997283969339451$$

Para $\alpha = 0.4$



REGRESIÓN LINEAL

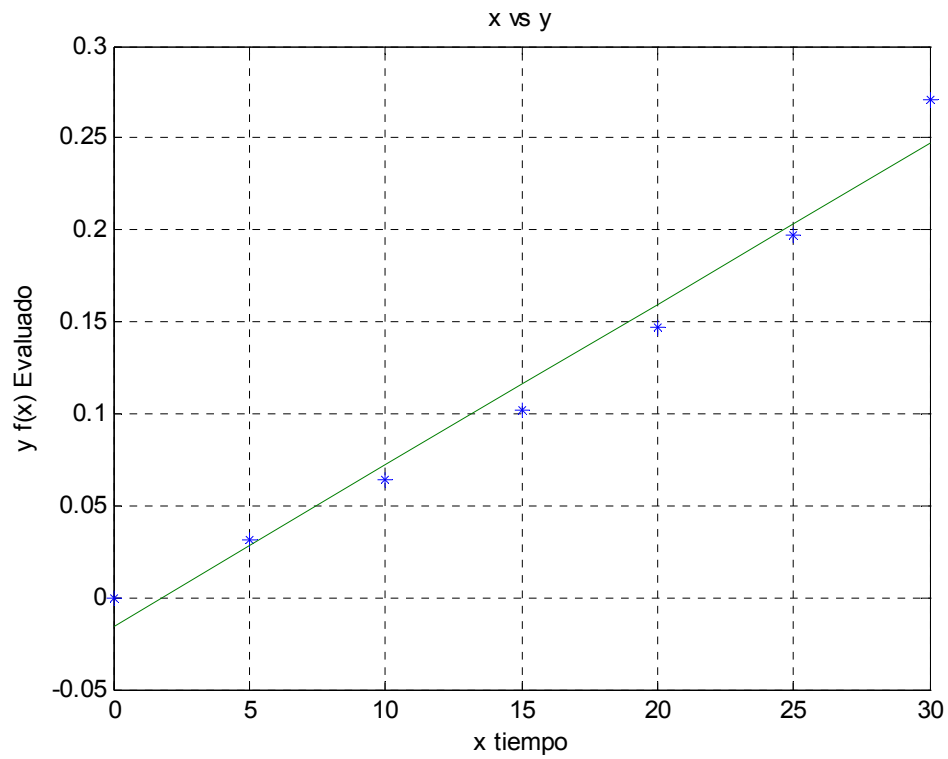
El coeficiente de regresión es

$$r=0.994926589327111$$

La bondad de ajuste es

$$r^2=0.989878918150078$$

Para $\alpha = 0.5$



REGRESIÓN LINEAL

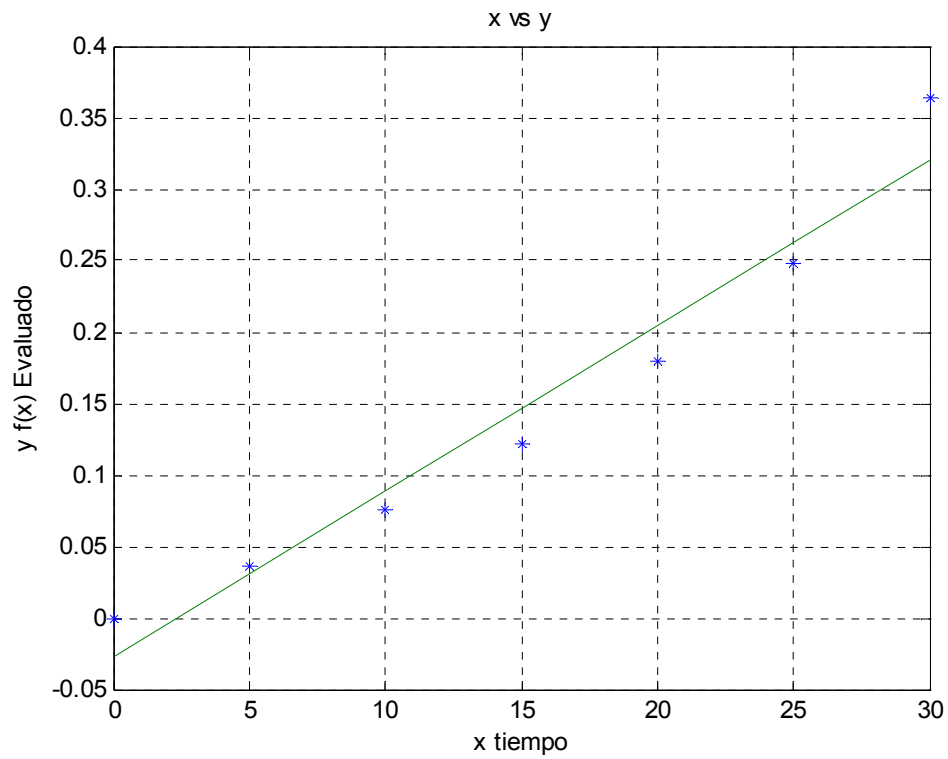
El coeficiente de regresión es

$$r=0.988236903683070$$

La bondad de ajuste es

$$r^2=0.976612177801102$$

Para $\alpha = 0.6$



REGRESIÓN LINEAL

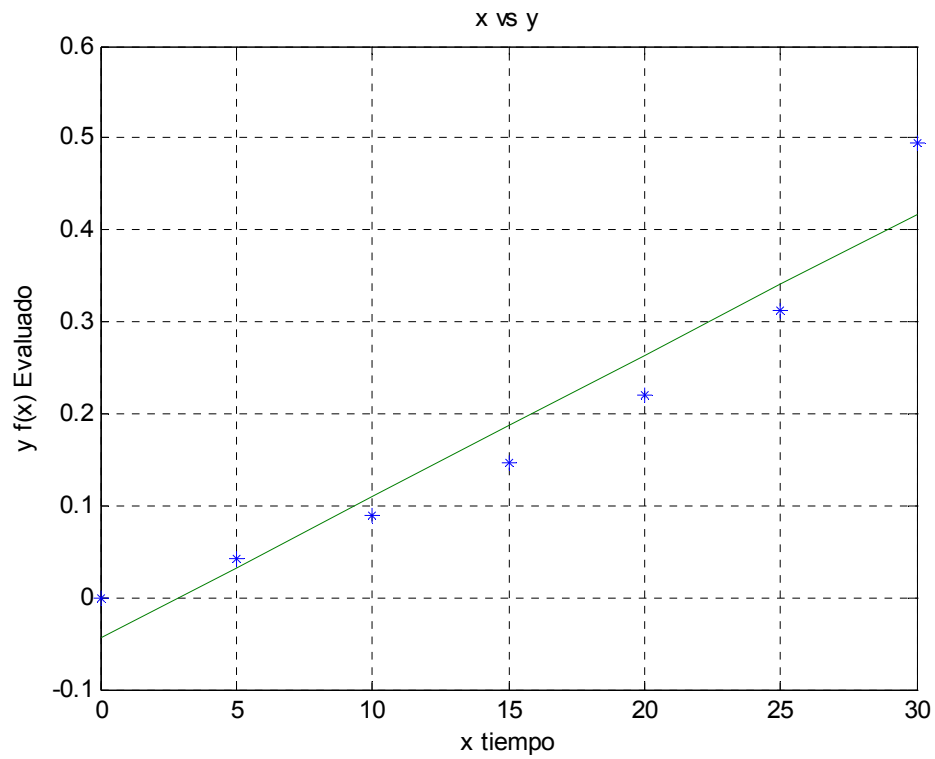
El coeficiente de regresión es

$$r=0.978069000720041$$

La bondad de ajuste es

$$r^2=0.956618970169499$$

Para $\alpha = 0.7$



REGRESIÓN LINEAL

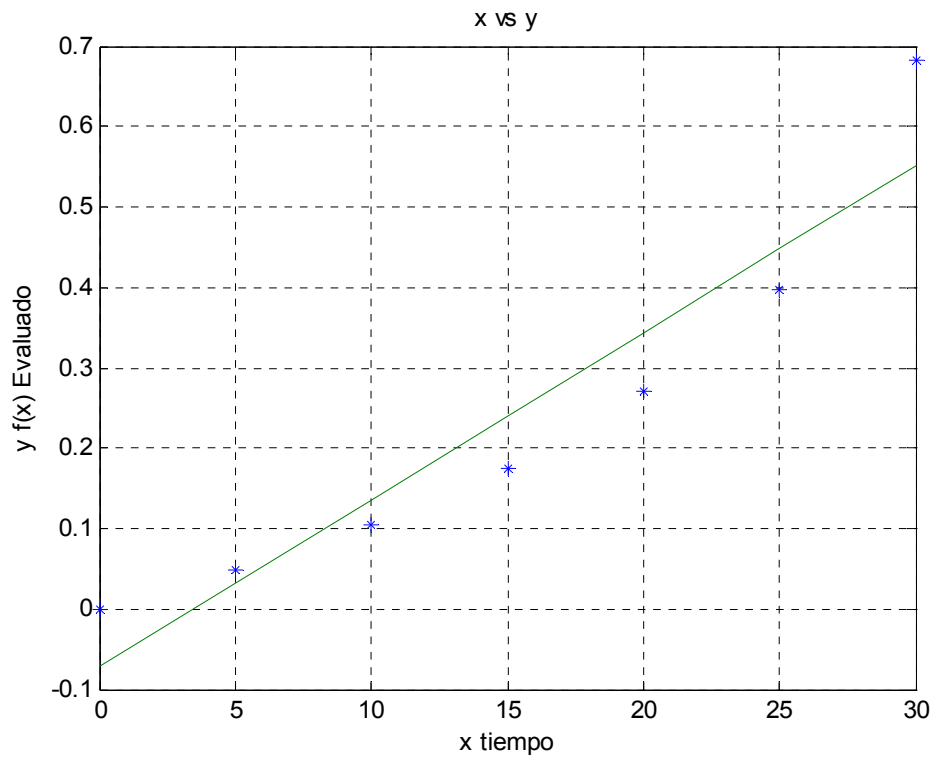
El coeficiente de regresión es

$$r=0.964039375426566$$

La bondad de ajuste es

$$r^2=0.929371917372844$$

Para $\alpha = 0.8$



REGRESIÓN LINEAL

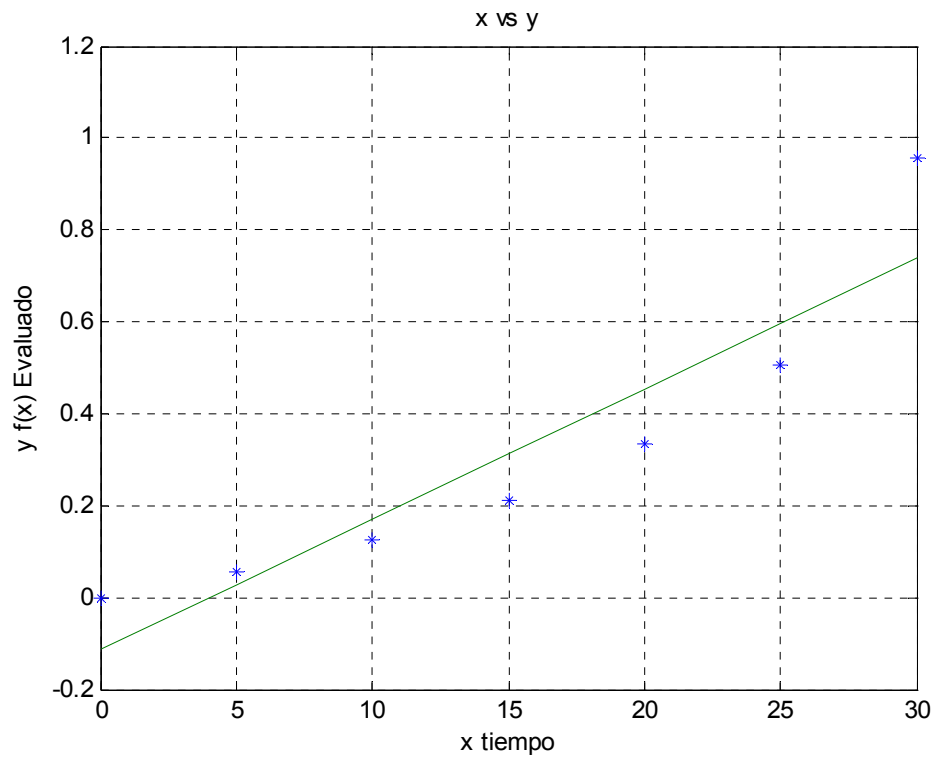
El coeficiente de regresión es

$$r=0.945994416477318$$

La bondad de ajuste es

$$r^2=0.894905436006262$$

Para $\alpha = 0.9$



REGRESIÓN LINEAL

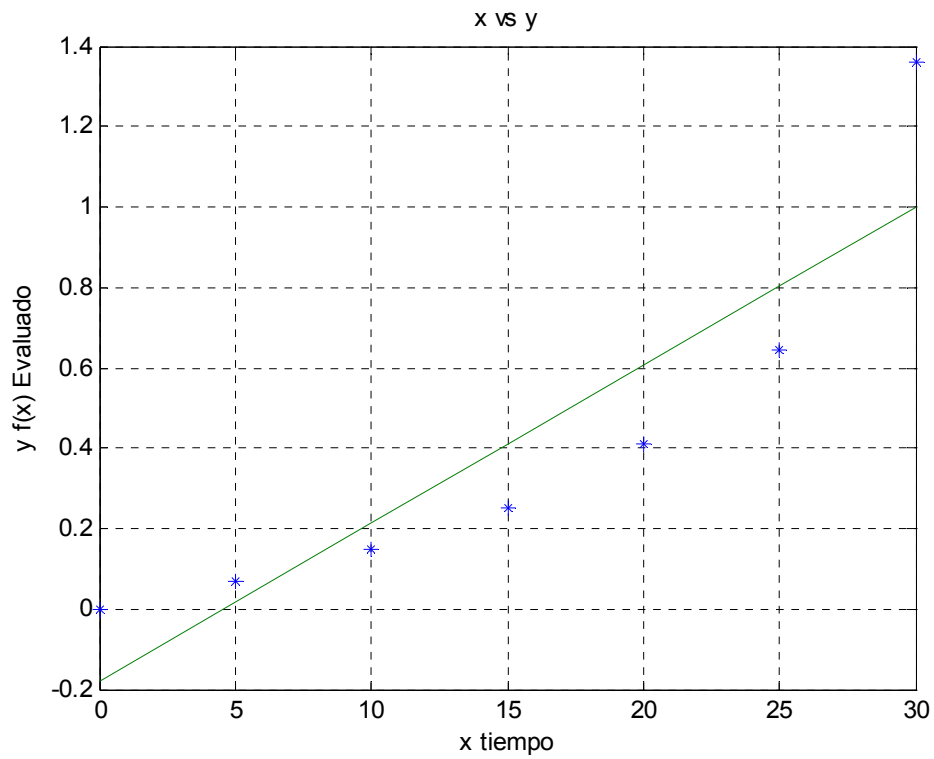
El coeficiente de regresión es

$$r=0.924109973492620$$

La bondad de ajuste es

$$r^2=0.853979243108530$$

Para $\alpha = 1.0$



REGRESIÓN LINEAL

El coeficiente de regresión es

$$r=0.898940335088683$$

La bondad de ajuste es

$$r^2=0.808093726049354$$

TABLA N° 7

Tabla de Coeficientes de Regresiones para cada α

n	alpha	coef. de regresión
1	0.100000	0.999233
2	0.200000	0.999911
3	0.300000	0.998641
4	0.400000	0.994927
5	0.500000	0.988237
6	0.600000	0.978069
7	0.700000	0.964039
8	0.800000	0.945994
9	0.900000	0.924110
10	1.000000	0.898940

ANEXO F

TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS DATOS

EXPERIMENTALES

Para validar los datos obtenidos experimentalmente, se debe hacer un estudio estadístico el cual nos deba arrojar, mediante parámetros, resultados que demuestren la confiabilidad de éstos. El estudio estadístico está basado en demostrar que los datos obtenidos presenten una distribución de probabilidad del tipo normal y que además sean representativos y reproducibles.

LOS ERRORES Y SU RELACION CON LA PRECISION Y LA EXACTITUD

La estadística distingue claramente entre errores aleatorios y sistemáticos. Las medidas están sujetas a una variabilidad propia del observador y del equipo de medida, aunque la forma de proceder sea totalmente correcta. En éstas condiciones, se dice que cualquier medida está afectada por errores al azar o aleatorios, que por pequeños que sean siempre existen. Son errores que caracterizan la precisión del valor estimado. Es importante conocer cuando la magnitud de estas variaciones son debidas exclusivamente a errores aleatorios, de aquellas otras situaciones en que además aparecen errores sistemáticos. Estos errores que caracterizan la exactitud, son debidos a formas incorrectas de materializar las medidas, por lo que deben detectarse y corregirse.

PARAMETROS QUE ESTIMAN LA DISPERSION DE RESULTADOS

Aplicados a una muestra estadística los más frecuentes son: La Desviación Estándar y la Varianza.

El parámetro más característico para estimar la precisión es la desviación estándar. Informa sobre la dispersión de los resultados alrededor del valor medio y tiene en cuenta el número de grados de libertad del conjunto de resultados. El cuadrado de la desviación estándar se denomina varianza. La precisión se puede evaluar en dos condiciones diferentes, según que los resultados que integren la serie obtengan consecutivamente uno tras otro en la misma sesión de trabajo, o en sesiones diferentes (ejemplo días distintos). En el primer caso, la precisión se estima en condiciones de repetitividad, mientras que en el segundo caso en condiciones de reproducibilidad.

DISTRIBUCION NORMAL DE LOS DATOS

La distribución de probabilidad nos ayuda a conocer el comportamiento de las muestras, es decir, conocer los parámetros estadísticos que los caracteriza. Un tipo de distribución de probabilidad es la Distribución Normal, la que nos presenta medidas de tendencia central y de dispersión como son la media o promedio y la desviación estándar. Para saber si nuestros datos cumplen con la distribución normal que nos conviene que siga, utilizamos el método de Andersson-Darlin mediante el Software MINITAB.

HOMOGENEIDAD DE RESULTADOS

Paso previo para la comprobación de si existen diferencias entre las medias de varias muestras, es determinar si las varianzas en tales muestras son iguales. Esta técnica es un valioso auxiliar para decidir la homogeneidad o no del error estadístico. Es una forma también para evaluar la comparabilidad de resultados.

Los datos trabajados son la concentración de la solución A es decir del cianuro CA (mol) obtenidos a partir de la valoración con Nitrato de Plata, como se indica en el ítem 8.1.4 inciso 7. Los datos mostrados a continuación son los valores experimentales obtenidos en los ensayos realizados, los cuales serán validados estadísticamente para verificar su reproducibilidad.

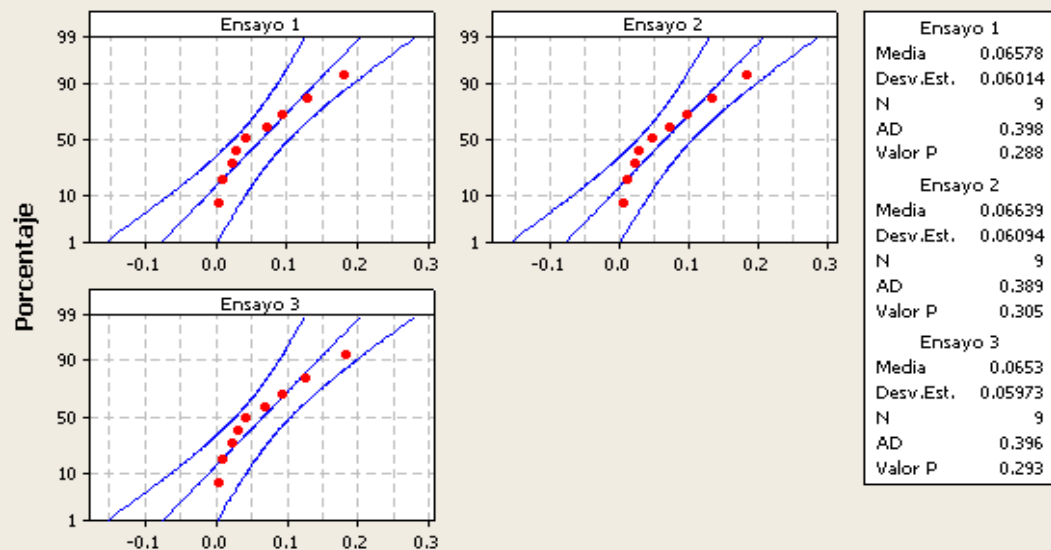
El método de Anderson Darlin mediante el MINITAB calcula la media y la desviación estándar para los puntos evaluados a un intervalo de confianza del 95% y determina un coeficiente AD que es comparado con el Valor P de tablas para inferir la normalidad de los datos. Si el coeficiente AD es mayor que P se dice que los puntos cumplen una distribución normal. Seguidamente analizamos la comparabilidad de resultados entre ensayos mediante un análisis de varianzas (homogeneidad). Utilizando la prueba de Barlett en MINITAB para determinar la precisión, verificamos que las varianzas en los tres ensayos son prácticamente iguales por lo que los datos son reproducibles en los tres ensayos experimentados.

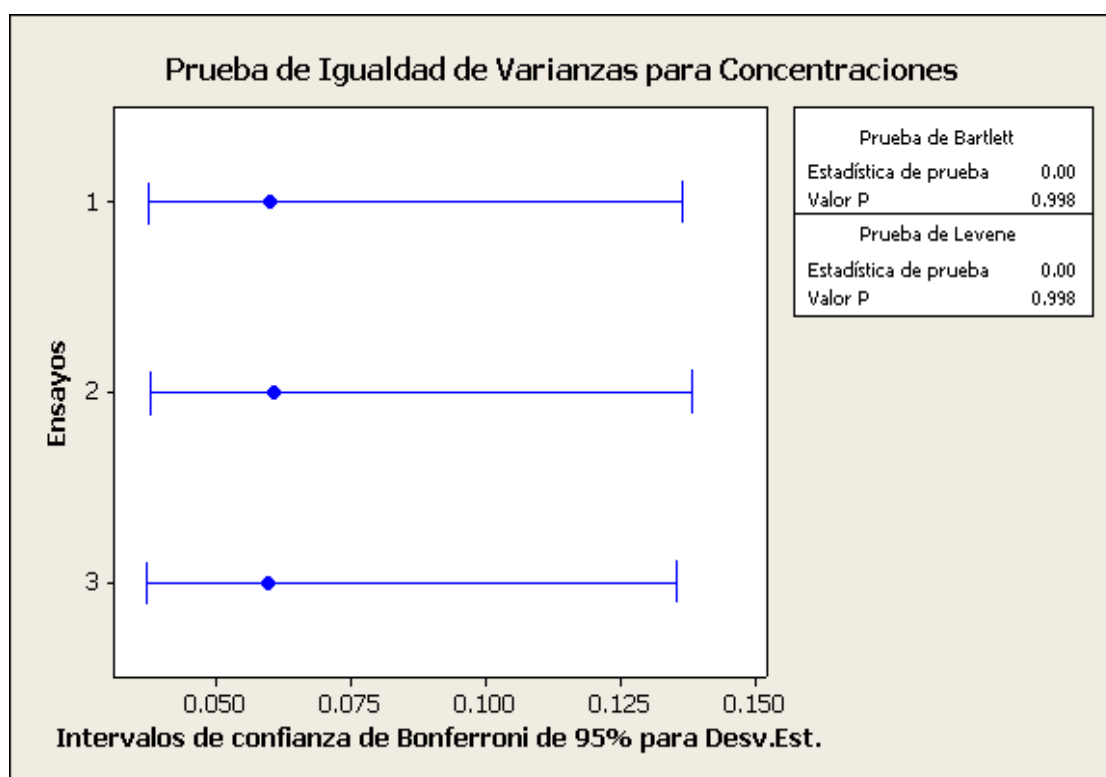
TABLA N° 9

**DATOS DE LA CONCENTRACION DE CIANURO OBTENIDOS
EXPERIMENTALMENTE EN EL PROCESO DE DEGRADACION**

	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3
t(min)	CA(mol)	CA(mol)	CA(mol)
0	0.1824	0.1838	0.183
5	0.1304	0.1324	0.1261
10	0.0936	0.0964	0.0953
15	0.0735	0.0718	0.0707
20	0.0436	0.0464	0.0427
25	0.0297	0.0288	0.0311
30	0.0226	0.0223	0.0229
35	0.0105	0.0105	0.0102
40	0.0057	0.0051	0.0057

Gráfica de Probabilidad para las Concentraciones de Cianuro Normal - 95% de IC





ANEXO G

OVERWIES DE REFERENCIA Y CONSULTA

**CYANIDE DETOXIFICATION WITH PEROXIDE USING THE
DEGUSSA PROCESS**

**DESTRUCTION BY CYANIDE BY HYDROGEN PEROXIDE IN
TAILINGS SLURRIES FROM LOW BEARING SULPHIDIC GOLD
ORES**

CYANIDE DETOXIFICATION WITH HYDROGEN PEROXIDE
USING THE DEGUSSA PROCESS.

H. Knorre and A. Griffiths, Degussa AG

Introduction: About 10 years ago, Degussa started to develop a new process for the detoxification of cyanide with hydrogen peroxide. In the meantime, many plants are running in diverse branches of industry using this process. This paper describes a new application in the treatment of gold mill tailings at Ok Tedi.

The carbon-in-pulp gold plant of Ok Tedi Mining Limited in Papua New Guinea is a 22,500 ton/day operation, which processes the gold cap of a porphyry copper deposit. The mine is situated at 2,000 m altitude in a region characterized by its remoteness and its extremely heavy rainfall. The unique geographical position of the Ok Tedi mine affects all aspects of the project, environmental considerations being among the most important.

The State of Papua New Guinea has taken the subject of environmental protection very seriously, evidently appreciating the unique nature of the area involved, where the first white man was seen only 20 years ago, and has placed a limit on the cyanide level in the river Ok Tedi which is probably one of the lowest anywhere in the world: 5 parts per billion of free cyanide.

A further stipulation made by the State was that some means of cyanide elimination must be provided as a back-up system for the planned tailings dam. After considering various alternatives, Ok Tedi Mining Limited decided to use hydrogen peroxide and Degussa agreed to design a detoxification plant based on their experience gained in treating effluents from many different industries in Europe [1].

Dr. Helmut Knorre and Dr. Andrew Griffiths,
Degussa AG, Werk Wolfgang, Department IC-ATA,
Postfach 13 45, D-6450 Hanau 1,
West Germany

The development work was divided into two stages. The first stage comprised bench-scale testwork on tailings obtained by leaching Ok Tedi ore in the laboratory under conditions as close as possible to those expected in practice. Such a programme of testwork is an essential precursor to the planning of any cyanide detoxification plant, since there is so much variation in the composition of tailings from different sources. The results showed that treatment was feasible and gave us first estimates of the achievable detoxification results and consumption of H_2O_2 .

The second stage involved the installation of the process control equipment into a transportable "laboratory container" (Figure 1) and shipment to the plant site in Papua New Guinea, where the process was to be tested using the tailings from the pilot plant at a flow rate of $3\text{ m}^3/\text{h}$ (Figure 2).



Figure 1: Laboratory container

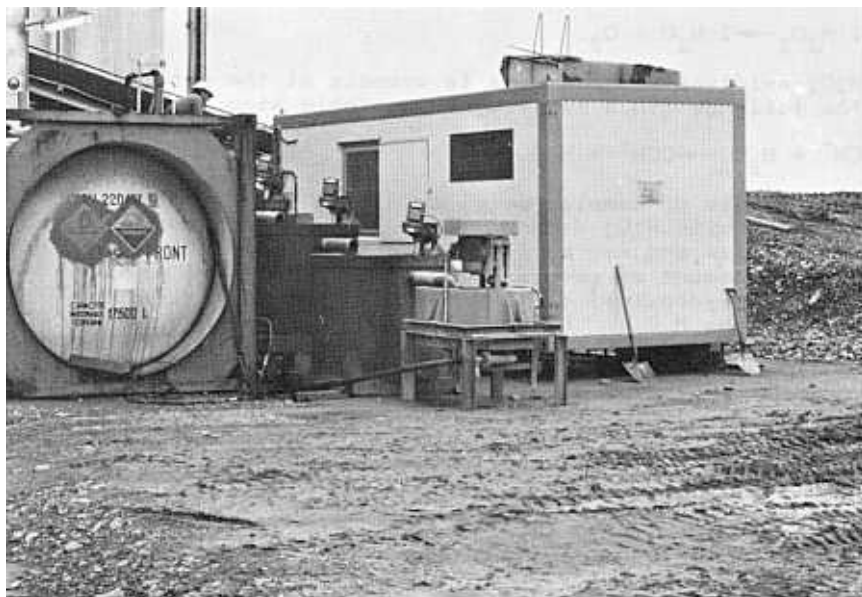


Figure 2: Detoxification equipment installed at pilot plant, Ok Tedi

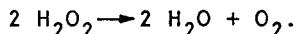
The results of the pilot testwork, carried out from November 1983 to March 1984, confirmed the results of the laboratory work.

In the meantime the much-publicized landslip at Ok Tedi's tailings dam site had caused significant delays and it was decided to treat the whole of the tailings stream continuously with H_2O_2 right from the start-up of the main plant in May 1984.

The Degussa Process

The ability of hydrogen peroxide to oxidize cyanide to non-toxic products is well-known and widely used in the batch-wise treatment of effluents from steel-hardening shops and other industries. The use of H_2O_2 is exceptionally favourable from an environmental view since no toxic by-products are formed during the reaction, no additional salting-up of the water takes place and an excess of oxidizing agent has

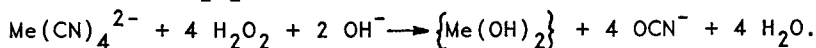
no detrimental effect on open waterways, because it decomposes into the harmless substances, water and oxygen:



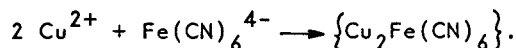
H_2O_2 oxidizes cyanide ions to cyanate at the natural pH of the tailings (10.5 to 11.0) in a single step reaction:



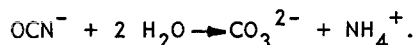
In the case of complex metal cyanides, the speed of the reaction with H_2O_2 depends on the rate of dissociation of the complex and can be influenced to some extent by adjusting the amount of excess H_2O_2 added. Metals are precipitated as hydroxides as the cyanide complexes are broken down by the H_2O_2 :



Complex iron cyanides are too stable to be oxidized by H_2O_2 , but there is a strong tendency for them to be precipitated by heavy metal ions (above all Cu) in the pH range encountered in natural waters:



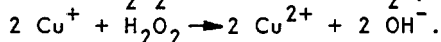
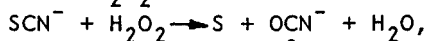
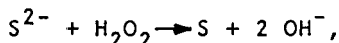
The cyanate formed in the oxidation reaction hydrolyses further to form ammonium carbonate:



The treatment of large effluent flows with H_2O_2 in a continuous process was hitherto not practicable, because of the lack of suitable means of determining the necessary dosage of the H_2O_2 fast enough and accurately enough to allow efficient use of the reagent.

A new kind of process control principle was developed by Degussa to take account of this problem [2].

Hydrogen peroxide is consumed, not only by cyanide, but by any other oxidizable substances in the pulp, such as sulphides, thiocyanates, metal ions in low oxidation states etc.:



For this reason it is not possible to calculate the H_2O_2 dosage on the basis of a continuous cyanide analysis (a formidable problem in itself). In order to determine the total H_2O_2 demand of the tailings, a continuous automatic titration is carried out in a small side stream (Figure 3).

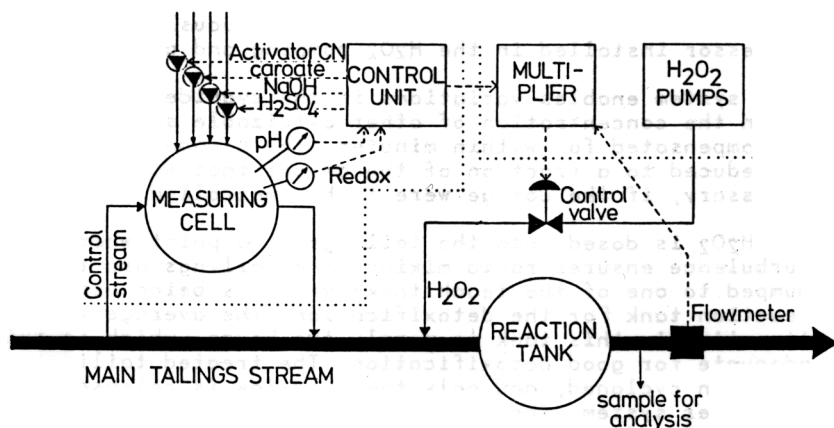


Figure 3: Schematic representation of the Degussa process for the treatment of gold mill tailings

The pH of the side stream is adjusted automatically to a particular value and a fast-acting strong oxidizing agent is dosed. The rate of dosage is controlled by a redox measurement carried out in the presence of a special catalyst ("Activator CN"). The required degree of detoxification can be achieved by setting a redox potential corresponding to a certain residual CN concentration.

Simultaneous to the addition of the strong oxidizing agent (an aqueous solution of "Caroate", potassium monopersulphate KHSO_5) to the side stream, H_2O_2 at a concentration of 70 % by weight is added to the main tailings stream via a control valve. The opening of this valve is controlled by a signal obtained by multiplying the signal from the control unit (which is a measure of litres H_2O_2 required per m^3 tailings) by a second signal obtained from a tailings flow meter.

It is necessary to take large variations of over 25 % in the tailings flow rate (nominally 1100 m^3 per hour) into consideration.

The multiplication is carried out continuously by a micro-processor installed in the H_2O_2 pumping and dosing plant.

This system enables variations in the cyanide concentration or in the concentration of other oxidizable substances to be compensated for within minutes. The dosage of H_2O_2 can be reduced to a fraction of the amount that would be necessary, if the dosage were to be controlled manually.

The H_2O_2 is dosed into the tailings at a point where high turbulence ensures rapid mixing. The tailings are then pumped to one of the leach tanks which is being used as a reaction tank for the detoxification. The average retention time in this tank is nearly two hours, which is quite adequate for good detoxification. The treated tailings are then cycloned, and only the overflow is released into the river system. The sands are stored on the downstream side of the fresh-water dam near the mill site.

Results of detoxification

In order to be able to meet the State's very strict limitation on free cyanide (5 ppb) it would not be sufficient to destroy only the free cyanide in the tailings and leave the complex copper cyanides. In regaining equilibrium after treatment, the complex copper cyanides would partially dissociate and reform free cyanide. The limit can therefore only be reliably met by reducing the concentration of easily-liberatable cyanide (including the complex Cu and Zn cyanides, but excluding the complex iron cyanides) to a suitably low level. Calculations show that by making use of the available dilution capacity of the Ok Tedi river (approx. 200 times at mean daily flow), a reduction in the concentration of easily-liberatable cyanide to 0.5 ppm is adequate to comply with the required limit and provide a considerable safety margin.

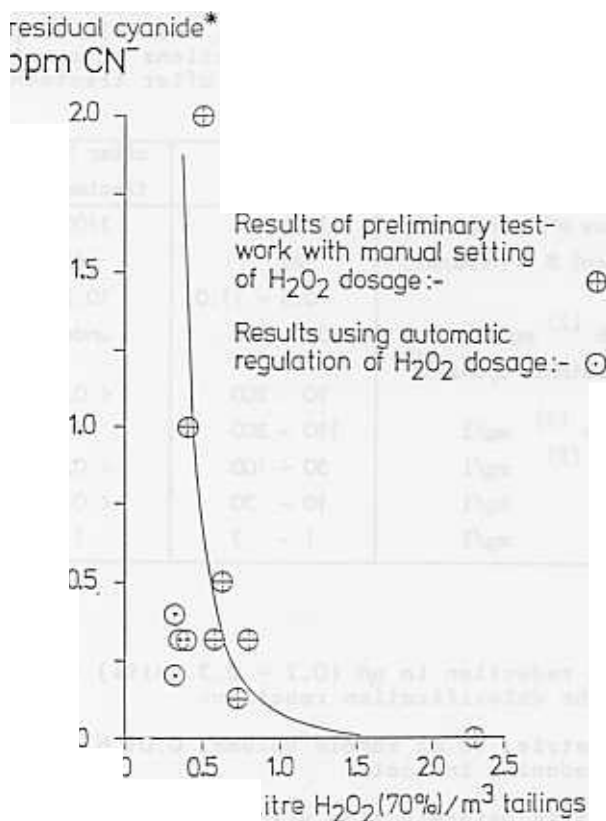
The high turbidity of the river makes the build-up of toxic free cyanide concentrations by photolytic dissociation of complex iron cyanide most unlikely. The following table shows typical values for the concentrations of cyanide and metals in Ok Tedi tailings before and after treatment with hydrogen peroxide.

	before H ₂ O ₂ treatment	after H ₂ O ₂ treatment
Tailings flow m ³ /h (nominal)	1100	1100
Solids content % (nominal)	45	45
pH (1)	10.5 - 11.0	10.2 - 10.8
Free cyanide (2) mg/l	50 - 100	undetectable
Easily-liberatable cyanide (3) mg/l	90 - 200	< 0.5
Total cyanide (4) mg/l	110 - 300	1 - 10
Dissolved Cu (5) mg/l	50 - 100	< 0.5
Zn mg/l	10 - 30	< 0.1
Fe mg/l	1 - 3	1 - 3

Notes

- (1) A slight reduction in pH (0.2 - 0.3 units) takes place during the detoxification reaction.
- (2) Argentometric, 10 ml sample volume, 0.01 N AgNO₃ solution, rhodanine indicator
- (3) Colorimetric determination with test kit from E. Merck, based on the pyridine-barbituric acid method [3].
- (4) Distillation of HCN according to German DIN standard [4] (comparable to ASTM method).
- (5) Metals determined by atomic absorption spectroscopy.

As shown in the table, the concentration of easily-liberatable cyanide is reduced to less than 0.5 ppm. This figure can be pushed down to 0.1 ppm if necessary, at the cost of increased hydrogen peroxide consumption (Figure 4).



*easily-liberatable CN , determined colorimetrically

Figure 4: Results of pilot plan testwork

The consumption of H_2O_2 varies widely according to the exact composition of the tailings, but normally lies in the range 0.4 - 1.0 l H_2O_2 70 % per cubic metre tailings. The H_2O_2 is delivered in reusable stainless steel overseas containers, each containing about 18 metric tons of peroxide.

Verification of detoxification result

A continuous check on the residual concentration of cyanide in the tailings after treatment is provided by an instrument that was developed by the Federal Institute for Testing of Materials in Berlin, and adapted by Degussa for use with high-solids tailings pulps. This instrument, called a DIGOX cyanide analyzer [5], gives a continuous read-out of cyanide concentration and sounds alarm if a pre-set level is exceeded. This alarm signal is used to initiate the emergency measures, which comprise the following:

1. An additional dosage of H_2O_2 is made to the tailings before the reaction tank.

Dosage of H_2O_2 is made at a second point, downstream from the reaction tank, using an independent H_2O_2 source and pump (Figure 5).

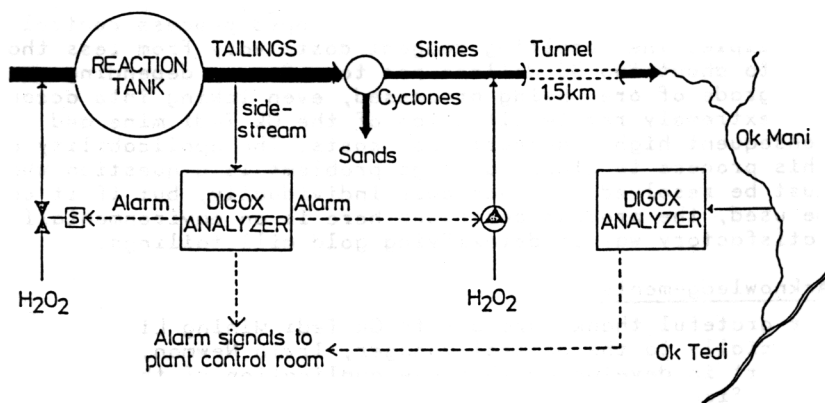


Figure 5: Detoxification scheme showing monitoring units and emergency measures.

Emergency dosage is also initiated in case of power failure by releasing a fail-open valve. A further check on the correct functioning of the system is given by another labcontainer, which is sited on the riverbank downstream of the point where the treated tailings are released into the river. This unit also contains a Digox analyzer which monitors the CN content of the river. Under normal operating conditions, this concentration would be below the detection limit of the equipment (about 20 ppb). The limit set by the authorities, 5 ppb free cyanide, is not directly verifiable due to the lack of an appropriate analytical method, but the flow rates of the rivers are monitored, and it is possible to calculate the dilution factor at any particular time and apply this to the figure given by the first Digox instrument. The government is provided with this data on a regular basis.

Conclusion

The tailings from a carbon-in-pulp plant have been treated successfully on a large scale with hydrogen peroxide for the first time. The results of the detoxification are satisfactory and meet the stringent limits set by the State of Papua New Guinea. The consumption of H_2O_2 is kept to an absolute minimum using a newly-developed process control principle. The resulting reagent costs vary from less than one to about two US dollars per ton of ore, depending on the grade of ore being processed, even taking into account the extremely remote situation of the Ok Tedi mine and consequent high transportation costs. The applicability of this process to other tailings problems is a question which must be resolved for each case individually, but if it can be used, the process described here is an environmentally satisfactory way of detoxifying gold mill tailings.

Acknowledgements

Our grateful thanks are due to Ok Tedi Mining Limited, especially to the General Manager, Irwin Newman, for their support in developing this new application of the Degussa detoxification process.

References

- [1] "Entgiftung cyanidhaltigen Gichtgaswaschwassers von Hochöfen", B. Fischer, H. Rüffer, W. Düppers, G. Nagels und H. Knorre, Z. Wasser Abwasser Forsch. 14 (1981) No. 5/6, p. 210 - 217.
- [2] German Patent DP 2352856 and German patent application P 3125452, US Patent 4,416,786.
- [3] "Microquant" cyanide test set, Order no. 14798, E Merck, Darmstadt, W. Germany.
- [4] German Standard Methods DIN 38 405, Part 13
- [5] "DIGOX" Cyanide Trace Analyzer, manufactured by Dr. Thiedig & Co., Prinzenallee 78 - 79, D-1000 Berlin 65.

For further details see "Kontinuierliche Überwachung der Cyanid-Konzentration in Oberflächenwasser", F. Dietz, H.D. Frank and G. Teske, Wasser, Luft und Betrieb 1982, 1/2, p. 17 - 21.

DISCUSSION

Question: Why does peroxide react faster with cyanide than with thiocyanate?

Answer (A. Griffiths): I assume this must be a matter of kinetics, but I don't think the reaction has been studied closely enough to answer that question. However, it is certainly our observation as well as the observation of others. I assume it's a different mechanism.

Question (P. Saletta): Concerning the concentration requirements that were imposed, was there a baseline study done on the Octavia River, and what were the natural background concentrations?

Answer (A. Griffiths): A baseline study was done for several years before start-up, and the cyanide concentrations were zero. Cyanide concentrations now are zero as well, most of the time.

Question: Can you estimate the percentage of hydrogen peroxide wasted by simple decomposition due to contact with the particulate solids in the tailings?

Answer (A. Griffiths): I think this varies quite a lot. It depends on the operating parameters of the whole carbon-in-pulp plant. It depends on the pH's, on whether carbon is getting through the screens and so on. We're running on approximately 200% of the theoretical amount needed.

Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores

M. Kitis^{a,*}, A. Akcil^b, E. Karakaya^a, N.O. Yigit^a

^a Department of Environmental Engineering, Suleyman Demirel University, Isparta TR32260, Turkey

^b Mineral Processing Division, Department of Mining Engineering, Suleyman Demirel University, Isparta TR32260, Turkey

Received 22 April 2004; accepted 13 June 2004

Abstract

The main objective of this work was to determine the effectiveness and kinetics of hydrogen peroxide in destroying cyanide in the tailings slurry from a gold mine with low sulphide and heavy metal content. The impacts of catalyst (Cu) and hydrogen peroxide concentrations, temperature and pH on the extent and rate of weak acid dissociable (WAD) cyanide destruction were investigated. Experiments were conducted using the variable-dose completely mixed batch reactor bottle-point method. Both the rate and extent of CN_{WAD} destruction generally increased with increasing peroxide doses for either absence or presence of Cu catalyst. Catalyst addition was very effective in terms of not only enhancing the cyanide destruction rate but also significantly reducing the required peroxide dosages to achieve CN_{WAD} concentrations of about 1 mg/l, independent of the temperatures tested (10, 20 and 30 °C). The initial cyanide destruction rates increased between 1.2 and 3 folds with the addition of 30 mg/l of Cu. Kinetic experiments showed that in most cases little CN_{WAD} destruction occurred after a reaction time of 2–4 h. The impact of slurry pH on cyanide destruction varied depending upon the dosages of Cu catalyst. Relatively lower peroxide dose/CN_{WAD} ratios required to achieve less than 1 mg/l of CN_{WAD} may be due to lower heavy metals and sulphide content of the ore, resulting in lower peroxide requirement for metal bound cyanides. During cyanide destruction, nitrate was initially formed as a by-product and then possibly converted to other some volatile nitrogen-containing species, as supported by the mass balance calculations.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Gold ores; Tailings; Oxidation; Reaction kinetics; Environmental

1. Introduction

Gold and silver recovery by cyanidation is widely used in mining operations. Other industrial applications of cyanide include metal processing, electroplating, steel hardening, photographic applications, and synthetic rubber production (Habashi, 1987; Mudder, 2001; Mudder et al., 2001a; Botz and Mudder, 2002; Akcil, 2003a). Although gold mining operations use dilute solutions of sodium cyanide (100–500 ppm), cyanide is used at nearly 90% of the gold mines in relatively high quantities and is potentially toxic.

Several destruction or recovery processes are well proven and can produce treated solutions or slurries with low levels of cyanide and its related compounds

(Botz et al., 1995; Botz, 2001; McNulty, 2001; Akcil, 2002, 2003a; Botz and Mudder, 2002; Akcil et al., 2003). Cyanide treatment processes may be classified as a destruction-based process versus the physical processes of cyanide recovery and activated carbon sorption. Most cyanide destruction processes operate on the principle of converting cyanide into one or more less toxic compounds such as ammonia, cyanate (OCN[−]) and nitrate through an oxidation reaction. Cyanide oxidation can be conducted using chemical, catalytic, electrolytic, biological, ultrasonic, and photolytic methods (Young and Jordan, 1995; Augugliaro et al., 1997, 1999; Saterlay et al., 2000; Botz, 2001; Mudder et al., 2001a,b). Some of the oxidation-based destruction processes include INCO (SO₂/Air), hydrogen peroxide (H₂O₂), Caro's acid (peroxymonosulphuric acid, H₂SO₅), alkaline breakpoint chlorination, and biological treatments (Mudder, 1987; Botz et al., 1995; Barclay et al., 1998; Whitlock and Mudder, 1998; Botz and

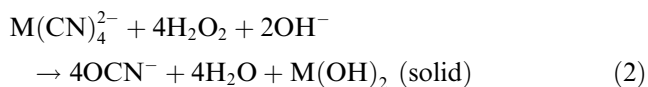
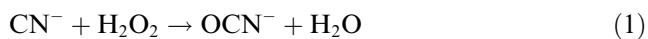
* Corresponding author. Tel.: +90-246-2371276/2111279; fax: +90-246-2370434/2370859.

E-mail address: mkitis@mmf.sdu.edu.tr (M. Kitis).

Mudder, 2000; Mudder et al., 1998, 2001a,b; Adams et al., 2001; Akcil and Mudder, 2003; Gurbuz et al., 2004).

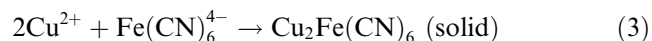
As an oxidation-based process, hydrogen peroxide has been tested and used worldwide for cyanide removal in mining operations (DuPont, 1974; Mathre and DeVries, 1981; Harrison, 1983; Knorre and Griffiths, 1984; Castrantas et al., 1988; Castrantas and Fagan, 1992; Mudder et al., 2001a,b). Hydrogen peroxide was first pilot tested on a continuous scale at the Homestake Mining Company Lead, South Dakota operation in the USA in the early 1980s (Trautman and Ommen, 1981; Mudder et al., 2001a,b). The first full scale hydrogen peroxide treatment facility in the mining industry was built and operated by Degussa at the Ok Tedi Mine in Papua New Guinea. A tailings flow of 1100 m³/h containing 110–300 mg/l of total cyanide was treated to 1–10 mg/l, with the CN_{WAD} level being <0.50 mg/l (Knorre and Griffiths, 1984; Mudder et al., 2001a,b). In many currently operating mining operations, hydrogen peroxide has been used successfully in reducing free and weak acid dissociable (WAD) cyanide concentrations to low levels suitable for discharge. Hydrogen peroxide is effective for the treatment of solutions for the oxidation of free and WAD cyanides, and iron cyanides are removed through precipitation of insoluble copper–iron–cyanide complexes (Botz, 2001). It is a simple process capable of operating over wide pH ranges, while producing environmentally acceptable effluents without increasing total dissolved solids as do other chemical processes. Through a considerable degree of testing conducted in the Homestake Toxicological Testing Facility in Lead, South Dakota utilizing the effluents from a pilot plant facility and a variety of test organisms, the hydrogen peroxide process was found to yield environmentally acceptable effluent (Mudder et al., 2001b). However, it is suggested that the use of hydrogen peroxide to treat slurries is limited due to the high consumption resulting from its reaction with solids in the slurry (Botz, 2001; Mudder et al., 2001a,b; Akcil, 2003a). Furthermore, high concentrations of heavy metals in slurries also may lead to excessive decomposition of hydrogen peroxide (FMC Corp., 2004).

Hydrogen peroxide can oxidize free and weakly complexed metal cyanides (i.e., nickel, copper, cadmium, and zinc cyanides) as following (Mudder et al., 2001b):



Soluble copper catalyst may increase the reaction rates. The copper catalyst can be either copper present in solution (from gold/silver cyanidation processes) or can be added as a reagent copper solution. Peroxide is not effective in destroying thiocyanate. Metals complexed

with cyanide are precipitated as metal hydroxides depending on the pH of the solution, with an optimum pH of about 9.0–9.5. However, the oxidation process may operate well over a wide pH range. A pH below about 9.0 is optimal for precipitation of iron cyanides. Generally, higher pH values are employed due to the fact that removal of other metals is preferred over iron cyanide removal. The stable iron cyanide complexes are not converted to cyanate by hydrogen peroxide, but are removed from solution through precipitation as an insoluble copper–iron–cyanide complex (Mudder et al., 2001a,b):



Cyanate produced in the reactions will hydrolyze to form ammonia and bicarbonate, with the rate of hydrolysis being more rapid at lower pH values. Normally, about 10–20% of the cyanide is converted to ammonia during treatment (Mudder et al., 2001b).



Excess hydrogen peroxide added for cyanide oxidation will decompose to yield oxygen and water, an advantage when the concentration of dissolved solids is of concern in the treated water (Mudder et al., 2001b).

Overall, the advantages of the hydrogen peroxide process can be summarized as follows: capital costs are comparable (or less) to other chemical treatments; the process is relatively simple in design and operation; all forms of cyanide can be removed; heavy metals are significantly reduced through precipitation; close pH control is not required; the process is adaptable for batch and continuous flow operations; no production of high quantities of waste sludge and dissolved solids; and the process has been shown effective in bench-, pilot- and full-scale operations. On the other hand, the disadvantages are as follows: the process may not be generally suitable for treatment of tailings slurries; chemical costs may be relatively high; high concentrations of cyanate can be produced, potentially increasing the ammonia concentration in the solution; the process does not remove ammonia or thiocyanate; and cyanide is not recovered (Mudder et al., 2001a,b).

Although it is suggested in the literature that hydrogen peroxide may not be efficient for slurries due to high consumption resulting from auto-catalytic destruction on solid surfaces or from high heavy metals content, there is a need to investigate the efficacy of hydrogen peroxide in destroying cyanide for tailings slurries from ores with relatively low sulphide and heavy metals content. The main objective of this work was to determine the effectiveness and kinetics of hydrogen peroxide in destroying cyanide in the tailings slurry from a gold mine (Ovacik Gold Mine, Turkey) with low sulphide

and heavy metals content compared with other refractory and sulphidic ores. The impacts of catalyst (Cu) and hydrogen peroxide concentrations, temperature and pH on the extent and rate of cyanide destruction were investigated.

2. Materials and methods

2.1. Samples

The tailings slurry samples (after cyanidation process) were taken from the Ovacik Gold Mine. The samples were shipped overnight to the laboratory in the headspace free, high-density polyethylene containers. The pH values of the samples were kept at about 10.5 to minimize the loss of cyanide as HCN gas. The Ovacik gold mine is located near the western coast of Turkey. The ore contains less than 0.02% S^{2-} in the form of pyrite and has high alkalinity value. As sulphide minerals are almost absent (less than 0.15%), there is no risk of acid mine drainage for the ore or waste material (Akcil, 2002, 2003b). Ovacik ore is significantly low in heavy metals contents compared with other typical ores. Table 1 shows the physicochemical characteristics of the tested tailings slurry samples. Average total cyanide and heavy metal concentrations measured during one-year testing period (June 2001–May 2002) were obtained from Akcil (2002). The gold–silver deposit consists of two economically mineable quartz veins epithermally formed in andesite. Gold occurs as free grains as gold–silver combination with an average size of 0.005 mm within the fissures between quartz grains (Akcil, 2003b).

2.2. Experimental procedures

During the experiments, the tailings slurry samples were stored in containers headspace free in the dark at about 8 ± 1 °C to minimize the loss of cyanide. Sample CN_{WAD} concentrations were periodically checked before each experiment to verify the sample integrity, and negligible losses of cyanide (about <2 mg/l) was found during the course of experiments. CN_{WAD} concentrations of the original samples ranged about 57–64 mg/l (Table 1). Furthermore, each experimental matrix was conducted very quickly (i.e., within couple days) so that the samples waited less than of about 10 days in the controlled conditions in the laboratory. Before each experiment, headspace free sample containers were mixed to prevent the settling of solids and homogenize the slurries.

All hydrogen peroxide oxidation experiments were performed in two phase: kinetic and constant reaction time experiments with variable hydrogen peroxide and catalyst concentrations, pH and temperature. Experiments were conducted using the variable dose completely mixed batch reactor (CMBR) bottle-point method. For each experimental matrix, after dosing hydrogen peroxide and/or Cu catalyst, the slurries in headspace free CMBRs (100-ml pyrex glass bottles sealed with PTFE screw-caps) were kept well mixed (100 rpm) in a temperature-controlled orbital shaker and incubator (Gallenkamp). The bottles were covered with aluminum foil to prevent photodegradation of cyanide during mixing. After the pre-selected reaction time terminated, the bottles were opened in a vacuum hood and quickly dosed with sodium sulfite (Na_2SO_3) to quench the residual peroxide and stop the oxidation reaction.

Table 1
Physicochemical characteristics of the tailings slurry sample from the Ovacik Gold Mine

Parameter ^{a,b}		Total cyanide and heavy metals content ^{c,d} (mg/l)	
CN_{WAD} (mg/l)	57–64	CN_{Total}	144
Cu (mg/l)	1.6	Cd	<0.01
Fe (mg/l)	1.3	Zn	1
Total dissolved solids (mg/l)	2463	Cu	6
Conductivity (mS/cm)	3.99	Pb	<0.05
Turbidity (FTU)	5	As	2
Alkalinity (mg/l as $CaCO_3$)	620	Sb	10
Total hardness (mg/l as $CaCO_3$)	360	Fe	3
pH	9.5–10.3	Cr	<0.01
Solids (% w/w) ^e	40–43	Hg	<0.01
Nitrite (mg/l)	0.99		
Nitrate (mg/l)	16.5		
Ammonia (NH_3 -N) (mg/l)	15.3		
Total Kjeldahl Nitrogen (mg/l)	18.5		
Total nitrogen (mg/l)	35.9		

^a The tailings slurry sample taken after cyanidation process was filtered (0.45 μ m, cellulose acetate) before all above aqueous-phase analysis.

^b Values represent the average of triplicate measurements. For all the analysis, coefficient of variations between measured values were less than 8%.

^c Data obtained from Akcil, 2002.

^d The tailings slurry samples were taken after cyanidation process. Average values during one-year sampling period (June 2001–May 2002).

^e Unfiltered original slurry samples.

Sulfite was added in slight excess (i.e., 1.2 times) of the stoichiometric requirements to ensure complete quenching. Bottles were then closed and mixed about 3 min at 100 rpm in the shaker for quenching reaction. Then, bottles were opened, and about 5–10 ml of sample was filtered (0.45 μ m cellulose acetate sterile syringe filters) very quickly for CN_{WAD} analysis. A total of about 25–30 ml sample was filtered if the sample was to be analyzed for CN_{WAD} , nitrate and heavy metals content. In the preliminary experiments, centrifugation instead of filtration was tested to remove solids before CN_{WAD} analysis. However, it was found that during centrifugation about 3–5% of CN_{WAD} concentration was lost. Therefore, for all experiments, filtration through 0.45 μ m was the chosen method to remove solids before aqueous-phase analysis.

For the kinetic experiments, reaction times selected were 0.5, 1, 2, 4, 8, and 24 h. As discussed in the results section, kinetic experiments showed that in most cases, little reduction in cyanide concentration occurred after a reaction time of 4 h; therefore, 4 h of reaction time was selected for the following constant reaction time experiments. Tested hydrogen peroxide doses were 10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 500, and 1000 mg/l. Tested Cu catalyst concentrations were 0, 10 and 30 mg/l. Temperature and pH values investigated in the experimental matrix were 10, 20 and 30 °C and 7.5, 8.5, 9.5, and 10.3 ± 0.2 (original samples), respectively. Sample pH values were adjusted using reagent grade NaOH and/or HCl solutions with different molar concentrations. In an effort to minimize the loss of cyanide in lower pH experiments (i.e., <10.3), the slurries in containers were transferred quickly to smaller containers with quantities necessary for the target experiment, and the pH was adjusted very quickly by adding pre-determined amounts of acid. The small containers (about 1 l) having narrow openings were filled completely with the slurries, and during pH measurement/adjustment, the openings were sealed with parafilm around the pH probe to minimize air–water interface. As with all experiments, the CMBRs used for pH experiments were also filled headspace free. Control experiments (without peroxide dosing) were also periodically conducted to check for the possible losses of cyanide (i.e., via photodegradation, hydrolysis, volatilization, natural degradation) in headspace free CMBRs during mixing. Results even after 24 h of mixing (for different catalyst dosages and pH values) overall suggested that negligible loss of cyanide (± 3 mg/l) occurred with initial CN_{WAD} concentrations of about 57–64 mg/l.

2.3. Analytical methods

Weak acid dissociable (WAD) cyanide parameter was selected to quantify the cyanide concentration in the experiments. It represents the total concentration of free

cyanide (CN^- and HCN) and weak and moderately strong metal–cyanide complexes of Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, and Zn. CN_{WAD} is the appropriate selection for most situations since it includes the toxicologically important forms of cyanide (Botz, 2001). Free and complexed cyanide reacts with picric acid reagent to produce orange color that can be measured colorimetrically at a wavelength of 520 nm. A UV–vis spectrophotometer (UV-1601, Shimadzu) was used to measure the absorbances (in triplicate) at this wavelength. Calibration standards were prepared from reagent grade sodium cyanide employing the same CN_{WAD} analysis methodology. Calibration curves were prepared for each test (R^2 values >0.99 for all tests). In all experiments, measured concentrations in triplicates exhibited coefficient of variations less than 3–6%.

Total dissolved solids, conductivity, turbidity, alkalinity, total hardness, pH, solids content, nitrite, nitrate, ammonia, total Kjeldahl nitrogen, and total nitrogen were measured according to Standard Methods (APHA, 1995). Nitrate was measured employing cadmium reduction method (NitraVer 5 Nitrate Reagent) using a spectrophotometer (DR/2000, Hach). Heavy metal concentrations were measured using atomic absorption spectrometry based on Standard Methods.

A 30% hydrogen peroxide aqueous solution (Merck) was used as the stock solution for all experiments. Copper sulfate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) (Merck) was used as the copper catalyst. All chemicals used were reagent grade. Distilled and deionized water was used for stock solution preparations and dilutions.

3. Results and discussion

3.1. Kinetic experiments

Kinetic experiments for the destruction of CN_{WAD} were performed with variable hydrogen peroxide and catalyst concentrations (0, 10 and 30 mg/l), and temperature. CMBRs were sampled at reaction times of 0.5, 1, 2, 4, 8, and 24 h. Fig. 1 (A and B) shows the destruction of CN_{WAD} with various peroxide doses in the absence and presence of Cu (30 mg/l) catalyst. Both the rate and extent of cyanide destruction generally increased with increasing peroxide doses for either absence or presence of Cu catalyst cases. Similarly, the initial rate of cyanide destruction (i.e., removal within 30 min) also increased significantly with increasing peroxide dosages (Fig. 2), consistent with the literature in which the rate of catalytic cyanide oxidation with peroxide and Ru/MgO catalyst was determined by H_2O_2/CN ratio (Pak and Chang, 1997). In the absence of catalyst, only peroxide dose of 300 mg/l was able to achieve less than 1 mg/l CN_{WAD} after 4 h of reaction time. Peroxide doses of 150 mg/l or less reduced CN_{WAD}

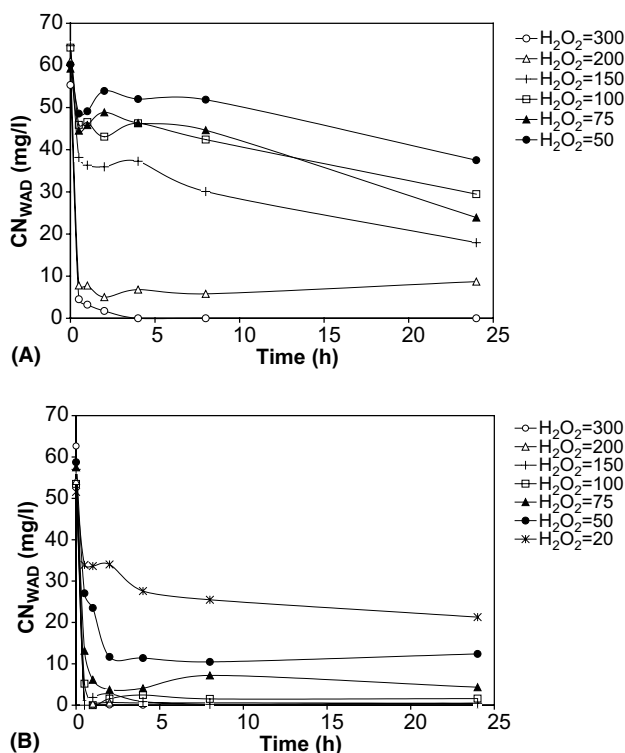


Fig. 1. Destruction of CN_{WAD} with various peroxide dosages in the absence (A) and presence (B) of Cu catalyst ($Cu = 30$ mg/l). Peroxide dosages are in mg/l. $T = 20$ °C, $pH = 10.3$ (original sample).

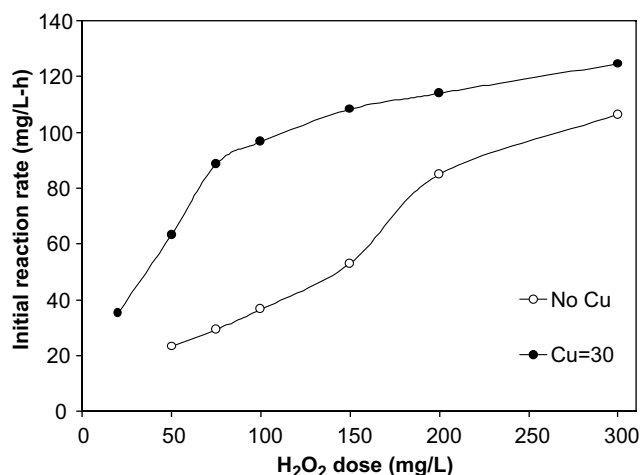


Fig. 2. Impact of initial hydrogen peroxide dosage on the initial destruction rate of CN_{WAD} . $T = 20$ °C, $pH = 10.3$ (original sample). Copper dosages are in mg/l.

concentrations only to about 18–37 mg/l (initial CN_{WAD} concentrations ranged between 57 and 64 mg/l). For the peroxide doses less than 150 mg/l, further reduction in cyanide concentrations were consistently found after 4 h of reaction time in the absence of catalyst (Fig. 1A). However, such a trend was not generally observed with the presence of catalyst (30 mg/l); maximum 2–4 h of

reaction time was sufficient to achieve the ultimate residual cyanide concentrations (Fig. 1B). For peroxide doses less than 150, 30 mg/l of catalyst addition increased percent cyanide removals between 60% and 74% compared with no catalyst case at a reaction time of 4 h. For peroxide doses larger than 150 mg/l, increases in cyanide removals from catalyst addition were about 3–12%. This result suggests that catalyst addition has more positive impact on removals when peroxide doses are relatively smaller (i.e., <150 mg/l).

In terms of achieving CN_{WAD} concentrations of 1 mg/l or less, a peroxide dose of 100 mg/l was sufficient after 2 h of reaction time with the 30 mg/l catalyst. However, the concentration of the Cu catalyst also had significant impact on cyanide removals (Fig. 3A). Although a catalyst dose of 10 mg/l improved the removals compared with no catalyst addition, the achieved CN_{WAD} concentration even after 24 h of reaction time was around 5 mg/l. The optimum copper to initial cyanide concentration (Cu/CN_{WAD}) ratio was found to be about 50%, based on the 100 mg/l of peroxide dose (with 30 mg/l of

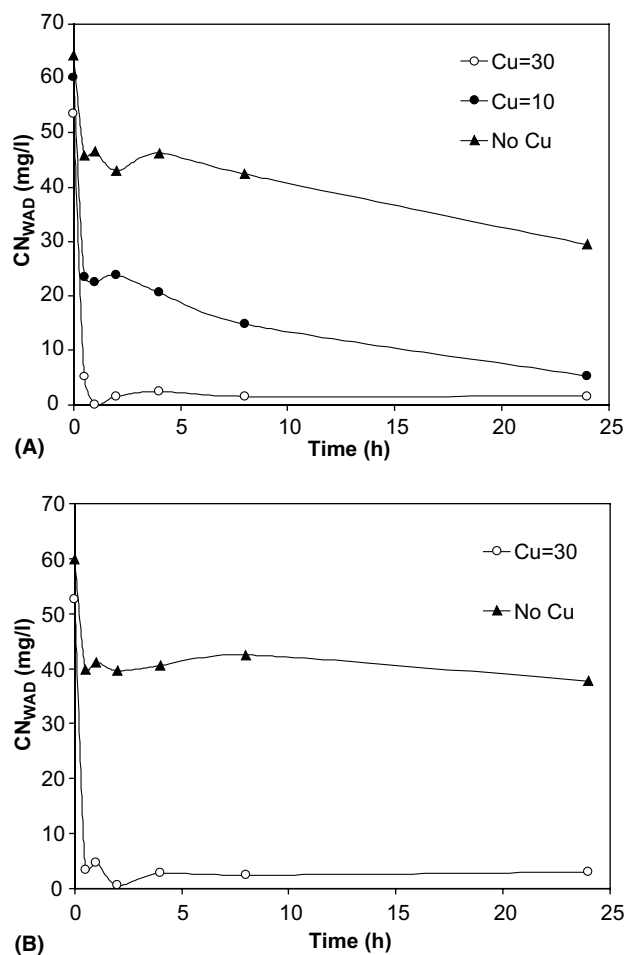


Fig. 3. Impact of copper catalyst concentration on the destruction of CN_{WAD} (A: $T = 20$ °C; B: $T = 30$ °C). For both figures: $H_2O_2 = 100$ mg/l, $pH = 10.3$ (original sample), copper dosages are in mg/l.

Cu) to achieve CN_{WAD} concentrations less than 1 mg/l after 2 h of reaction time. This ratio is larger than the ratios (10–20%) reported by Mudder et al. (2001a,b). However, as can be noted in Fig. 3A, although not tested copper doses between 10 and 30 mg/l may also reduce cyanide concentrations to low levels, resulting in reduced Cu/CN_{WAD} ratios. Furthermore, it should be noted this ratio is obtained for a slurry with a solids content of about 40%. In addition, the original slurry samples contained about 1.5 mg/l of copper in the background. The dosed copper concentrations (10 and 30 mg/l) did not include this background level. In a series of laboratory experiments examining the treatment of a cyanidation water with hydrogen peroxide, the initial copper concentrations ranged from 6 to 40 mg/l (Mudder et al., 2001b).

Consistent with the literature for tailings slurries from typical ores (Knorre and Griffiths, 1984; Botz, 2001; Mudder et al., 2001a,b), all these results overall indicate that Cu catalyst also significantly increases both the rate and extent of cyanide destruction in slurries from ores with low sulphide and heavy metals content. The initial cyanide destruction rates increased between 1.2 and 3 folds (for the range of peroxide doses tested) with the addition of 30 mg/l of Cu compared with no Cu addition (Fig. 2). Similarly, the addition of 10 mg/l of Cu was suggested to increase cyanide destruction rate 2–3 folds (FMC Corp., 2003). However, increasing the copper concentration may also increase downstream problems associated with metals removal.

Addition of Cu catalyst significantly increased cyanide removals independent of temperature (Fig. 3A and B). Tested temperature values were 10, 20 and 30 °C. For all temperatures (data for $T = 10$ °C not shown), similar trends were observed in that Cu catalyst was effective in enhancing both the rate and extent of cyanide destruction. Fig. 4 shows the impact of temperature

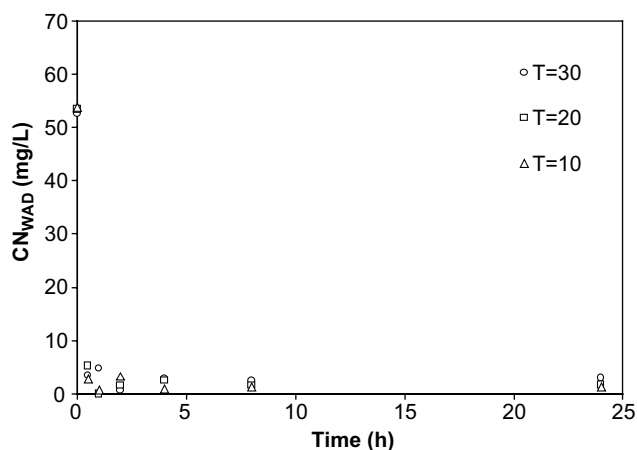


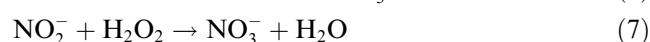
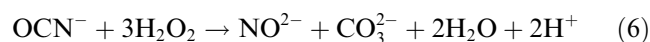
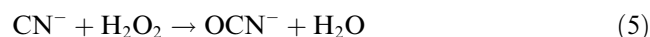
Fig. 4. Impact of temperature on the destruction of CN_{WAD} . $H_2O_2 = 100$ mg/l, $Cu = 30$ mg/l, $pH = 10.3$ (original sample).

on cyanide removals at a constant Cu dose of 30 mg/l. There was no statistical difference (at the significance level of $p < 0.001$) between removals achieved by temperatures of 10, 20 and 30 °C. Similar result was also found for the case of no copper addition (data not shown). These results overall suggest that removal of CN_{WAD} by hydrogen peroxide seems to be not affected by slurry temperatures between 10 and 30 °C whether Cu catalyst is present or not. This observation may be especially important for mines treating cyanide in their tailings slurries with seasonal variations in process water temperatures.

The required hydrogen peroxide doses per amount of CN_{WAD} oxidized were approximately 1.7 and 5 (gr H_2O_2 /gr CN_{WAD}) in the presence (30 mg/l) and absence of Cu catalyst, respectively, based on the target CN_{WAD} concentration less than 1 mg/l ($T = 20$ °C). The theoretical usage of hydrogen peroxide is 1.31 g H_2O_2 per gram of free cyanide oxidized, however, the actual usage in practice may range from about 2.0–8.0 g H_2O_2 per gram of cyanide oxidized. Teck-Corona facility in Canada treating 2400–3600 m³/day of decant solution used a hydrogen peroxide-to-cyanide weight ratio of 4.6:1 (Botz, 2001; Mudder et al., 2001a,b). The values obtained in this work agree well with these in the literature. It should also be noted that somewhat lower peroxide dose (1.7 g H_2O_2 /gr CN_{WAD} in the presence of 30 mg/l Cu) found in this work to achieve CN_{WAD} concentration less than 1 mg/l may be due to the fact that Ovacik ore is low in metals content, resulting in lower peroxide dose requirement for metal bound cyanides.

Reaction times necessary to achieve CN_{WAD} concentrations approximately 1 mg/l were found about 1–2 h for the optimum peroxide and copper concentrations determined (i.e., 100 and 300 mg/l of peroxide in the presence (30 mg/l) and absence of copper catalyst, respectively, at $T = 20$ °C). Similarly, it is suggested in the literature that reaction periods typically range from about 30 min to 3 h depending upon the copper to cyanide ratio, the untreated and treated cyanide levels, and hydrogen peroxide dosage (Mudder et al., 2001a,b).

Hydrogen peroxide reacts with cyanide to produce cyanate and, when added in excess, nitrite and carbonate and, eventually, nitrate form (Monteagudo et al., 2004):



Nitrate concentrations were measured during the kinetic experiments. Consistent with the literature, it was found that for all of the peroxide doses nitrate concentrations initially increased (in 1–2 h of reaction time), and then decreased significantly after 24 h of reaction time,

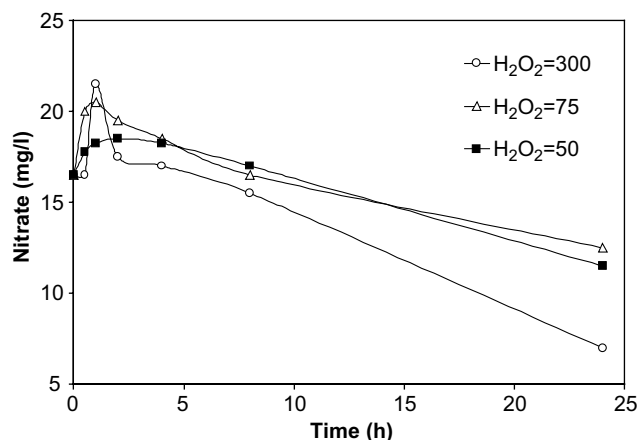


Fig. 5. Occurrence of nitrate during destruction of CN_{WAD} (No Cu, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 10.3$ (original sample)). H_2O_2 dosages are in mg/l.

suggesting that nitrate was initially formed as a by-product from cyanide destruction, and then possibly converted to other some volatile nitrogen-containing species which may escape the solution (Fig. 5). Furthermore, the extent of initial increase in nitrate concentration increased with peroxide dose applied. The largest peroxide dose applied (300 mg/l) also provided the lowest nitrate concentration after 24 h of reaction time. Mass balance calculations on nitrogen supported these findings since total percent nitrogen remaining in solution after 24 h of reaction time decreased significantly with increasing peroxide dosages. It was reported that cyanate, nitrite, nitrate and carbonate were the main oxidation products of free cyanide ions that were photocatalytically oxidized in aqueous suspensions containing various catalysts (e.g., polycrystalline TiO_2) (Mihaylov and Hendrix, 1993; Augugliaro et al., 1997, 1999). Similar to our work, the mass balance of nitrogen in these studies suggested that some volatile nitrogen-containing species were formed at mild oxidation conditions (Augugliaro et al., 1997, 1999). Furthermore, an industrial wastewater containing cyanide was efficiently treated photocatalytically in aqueous TiO_2 semiconductor dispersions, with ultimate mineralization to CO_2 and N_2 gases (Hidaka et al., 1992).

3.2. Constant reaction time experiments

Kinetics experiments showed that in most cases little reduction in cyanide concentration occurred after a reaction time of 4 h; therefore, 4 h of reaction time was selected for the constant reaction time experiments to investigate the impacts of peroxide and Cu doses, temperature and pH on the extent of cyanide destruction. Fig. 6(A and B) shows the impacts of Cu catalyst and peroxide doses on CN_{WAD} removals at temperatures of 20 and 30 $^{\circ}\text{C}$, respectively. Similar to kinetic experiments, increasing the peroxide and Cu catalysts dosages

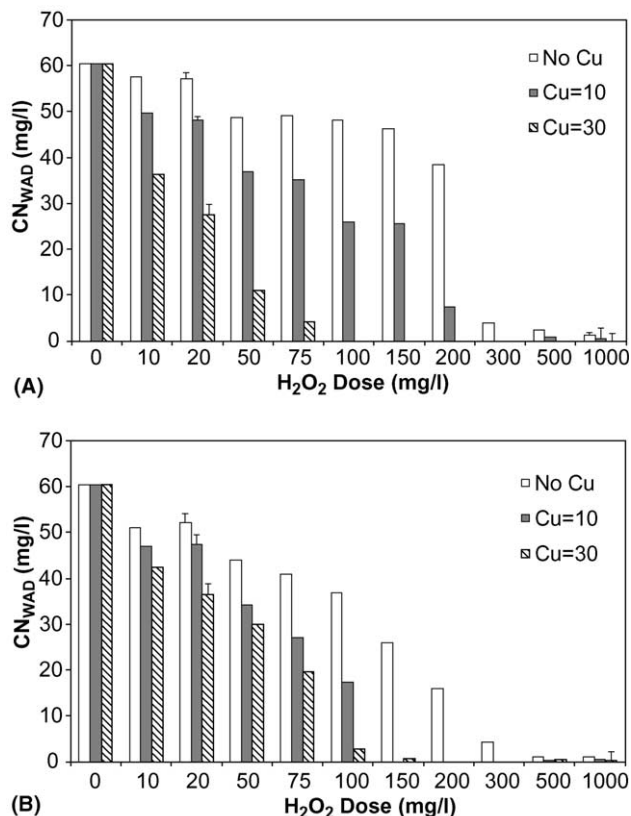


Fig. 6. Impacts of Cu catalyst and peroxide dosages on the destruction of CN_{WAD} (A: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; B: $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Reaction time = 4 h, $\text{pH} = 9.5$. Error bars indicate the 95% confidence intervals.

significantly increased the destruction of CN_{WAD} , independent of all the three temperatures tested (data for $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ not shown).

A peroxide dose of 100 mg/l with 30 mg/l Cu concentration resulted in CN_{WAD} concentrations about 1 mg/l. On the other hand, CN_{WAD} concentrations achieved without catalyst were about 40–45 mg/l at the same above conditions. Without the Cu catalyst, peroxide doses of about 300–500 mg/l were required to reduce CN_{WAD} concentrations down to 1–3 mg/l range for all temperatures. With Cu catalyst concentration of 10 mg/l, about 200 mg/l of peroxide dose was sufficient to obtain above levels of CN_{WAD} . These results again highlight the importance of catalyst addition in terms of not only enhancing the cyanide destruction rate but also significantly reducing the required peroxide dosages to achieve cyanide concentrations of about 1 mg/l, values typical of discharge standards for mining operations. While providing advantages associated with cyanide removal, however, addition of copper in concentrations as high as 30 mg/l may result in downstream problems in terms of metal removal in the treatment system and complying with stringent metal discharge standards.

Similar with results of pH 9.5 (Fig. 6), increasing peroxide and Cu catalyst concentrations also increased

the destruction of CN_{WAD} at pH of 8.5 and 7.5 (Fig. 7) (data for pH = 7.5 not shown). Fig. 8 shows the impact of pH on the destruction of CN_{WAD} . Although not consistent for all peroxide doses, generally a higher degree of cyanide destruction was observed at pH of 7.5 and 8.5 compared with pH of 9.5 in the absence of Cu catalyst. Removals at pH 7.5 and 8.5 were generally comparable. On the other hand, in the presence of 30 mg/l of Cu catalyst, the extent of cyanide destruction was greatest at a pH of 9.5. These results indicate that the impact of slurry pH on cyanide destruction may vary depending upon the dosages of Cu catalyst. With relatively high Cu dosages (i.e., 30 mg/l), it seems that the rate and extent of cyanide destruction is significantly increased to a point that the negative impacts of higher pHs can be overcome with the positive impacts of high Cu presence. Similarly, the optimum pH for the catalytic cyanide oxidation with hydrogen peroxide and Ru/MgO catalyst was found between 6 and 8 (Pak and Chang, 1997).

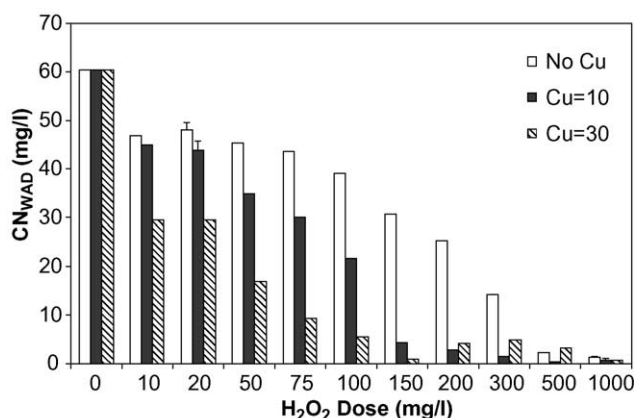


Fig. 7. Impacts of Cu catalyst and peroxide dosages on the destruction of CN_{WAD} at pH of 8.5. Reaction time = 4 h, $T = 20^\circ\text{C}$. Error bars indicate the 95% confidence intervals.

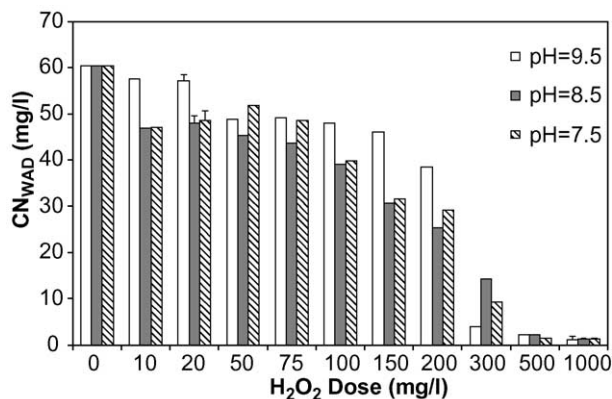


Fig. 8. Impact of pH on the destruction of CN_{WAD} . Reaction time = 4 h, $T = 20^\circ\text{C}$, no Cu present. Error bars indicate the 95% confidence intervals.

The pH of slurries is important in terms of two main aspects: effects on cyanide destruction and precipitation of released metals after destruction. With hydrogen peroxide, metals complexed with cyanide are precipitated as metal hydroxides depending on the pH of the solution, with an optimum pH of about 9.0–9.5. However, a pH below about 9.0 is optimal for precipitation of iron cyanides. In addition, cyanate produced in the reactions hydrolyzes to form ammonia and bicarbonate, with the rate of hydrolysis being more rapid at lower pH values. Furthermore, final effluents to be discharged should be in the pH range of 7.5–8.5 to minimize the toxic effects of ammonia (Mudder et al., 2001a,b). Therefore, the selection of optimum pH for the treatment of tailings slurries using hydrogen peroxide should consider the following issues all together for each specific case: cyanide destruction, removal of target heavy metals, effluent toxicity, formed by-products, and the impacts of catalyst dosages.

4. Conclusions

Both the rate and extent of CN_{WAD} destruction generally increased with increasing peroxide doses for either absence or presence of Cu catalyst. Catalyst addition was very effective in terms of not only enhancing the cyanide destruction rate but also significantly reducing the required peroxide dosages to achieve CN_{WAD} concentrations of about 1 mg/l, values typical of discharge standards for mining operations. However, increasing the copper concentration may also increase downstream problems associated with metals removal. Catalyst addition had more positive impact on removals when peroxide doses were relatively smaller (i.e., <150 mg/l). Destruction of CN_{WAD} with hydrogen peroxide was not significantly impacted by slurry temperatures between 10 and 30 °C whether Cu catalyst was present or not. This observation may be especially important for mines treating cyanide in their tailings slurries with seasonal variations in process water temperatures. The impact of slurry pH on cyanide destruction varied depending upon the dosages of Cu catalyst. This impact should be considered when employing cyanide destruction with peroxide in tailings slurries.

The initial cyanide destruction rates increased between 1.2 and 3 folds with the addition of 30 mg/l of Cu. Reaction times necessary to achieve CN_{WAD} concentrations approximately 1 mg/l were found about 1–2 h for the optimum peroxide and copper concentrations determined (i.e., 100 and 300 mg/l of peroxide in the presence (30 mg/l) and absence of copper catalyst, respectively, at $T = 20^\circ\text{C}$). Furthermore, in most cases, little CN_{WAD} destruction occurred after a reaction time of 2–4 h. During cyanide destruction, nitrate was initially formed as a by-product and then possibly

converted to other some volatile nitrogen-containing species, as supported by the mass balance calculations.

In the absence of catalyst, only peroxide dose of 300 mg/l was able to achieve less than 1 mg/l CN_{WAD} after 4 h of reaction time. However, a peroxide dose of 100 mg/l was sufficient for this target CN_{WAD} concentration after 2 h of reaction time with the 30 mg/l catalyst. The required hydrogen peroxide doses per amount of CN_{WAD} oxidized were approximately 1.7 and 5 (gr H_2O_2 /gr CN_{WAD}) in the presence (30 mg/l) and absence of Cu catalyst, respectively, based on the target CN_{WAD} concentration of less than 1 mg/l ($T = 20\text{ }^{\circ}C$). Somewhat lower peroxide doses found in this work may be due to the fact that Ovacik ore is low in sulphide and metals content, resulting in lower peroxide dose requirement for metal bound cyanides. This result suggests that the efficiency of peroxide in destroying cyanide from tailings slurries with or without catalyst may vary depending on the characteristics of the ore, and the efficiency should be evaluated on a specific case.

Acknowledgements

This manuscript is resulted from the M.Sc. studies of Emine Karakaya at the Dept. of Environmental Eng. in the Suleyman Demirel University. The authors would like thank the Newmont Mining Co., Turkey, for kindly providing the slurry samples and Hasan Ciftci (Suleyman Demirel University) for his technical support. The authors would like to specially thank Dr. Terry Mudder (TIMES Ltd., USA) for suggestions during manuscript preparation.

References

- Adams, D.J., Komen, J.V., Pickett, T.M., 2001. Biological cyanide degradation. In: Young, C. (Ed.), *Cyanide: Social Industrial and Economic Aspects*. The Metal Society, United States, pp. 203–213.
- Akcil, A., 2002. First application of cyanidation process in Turkish gold mining and its environmental impacts. *Minerals Engineering* 15, 695–699.
- Akcil, A., 2003a. Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments. *Biotechnology Advances* 21, 501–511.
- Akcil, A., 2003b. Turkish gold mining and monitoring in Ovacik gold–silver mine Tailings and Mine Waste’03. Swets & Zeitlinger, Lisse, pp. 37–40.
- Akcil, A., Mudder, T., 2003. Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining: Process review. *Biotechnology Letters* 25, 445–450.
- Akcil, A., Karahan, A.G., Ciftci, H., Sagdic, O., 2003. Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas* sp.). *Minerals Engineering* 16, 643–649.
- APHA, AWWA, WEF, 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed., Washington, DC.
- Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmesano, L., Lopez-Munoz, M.J., 1997. Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions. *Journal of Catalysis* 166, 272–283.
- Augugliaro, V., Galvez, J.B., Vazquez, J.C., Lopez, E.G., Loddo, V., Munoz, M.J., Rodriguez, S.M., Marci, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Ruiz, J.S., 1999. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO_2 suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions. *Catalysis Today* 54, 245–253.
- Barclay, M., Hart, A., Knowles, C.J., Meeussen, J.C.L., Tett, V.A., 1998. Biodegradation of metal cyanides by mixed and pure cultures of fungi. *Enzyme and Microbial Technology* 22, 223–231.
- Botz, M.M., 2001. Cyanide treatment methods. In: Mudder, T.I. (Ed.), *The Cyanide Guide. A Special Edition of the Mining Environmental Management*, vol. 9, pp. 28–30.
- Botz, M.M., Mudder, T.I., 2000. Modeling of natural cyanide attenuation in tailings. *Minerals and Metallurgical Processing*, 228–233.
- Botz, M.M., Mudder, T.I., 2002. Treatment of solutions and slurries for cyanide removal. In: Miular, A., Halbe, D., Barratt, D. (Eds.), *Chapter D–L of Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control*, 2, The Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado, United States, pp. 474.
- Botz, M.M., Stevenson, J.A., Wilder, A.L., Richins, R.T., Mudder, T.I., Burdett, B., 1995. Cyanide recovery and destruction. *Engineering & Mining Journal*, 44–47.
- Castrantas, H.M., Fagan, M.R., 1992. Detoxification of aqueous cyanide solutions, U.S. Patent 5,137,642.
- Castrantas, H.M., Kachic, V., McKenzie, C., 1988. Cyanide detoxification of a gold mining tailings pond with hydrogen peroxide, *Proceedings Randol Gold Forum*, Scottsdale, Arizona.
- DuPont Ltd., 1974. Treating cyanide, zinc and cadmium rinse waters with KASTONE peroxygen compound, E.I. DuPont de Nemours Ltd., *Plating Product Bulletin* No. 20.
- FMC Corporation, 2003. Technical Data, Pollution Control Release No. 130. Available from <www.fmcchemicals.com>.
- FMC Corporation, 2004. Hydrogen peroxide and Caro’s Acid powerful oxidants for cyanide destruction. Available from <www.fmcchemicals.com>.
- Gurbuz, F., Ciftci, H., Akcil, A., Karahan, A., 2004. Microbial detoxification of cyanide solutions: a new biotechnological approach using algae. *Hydrometallurgy* 72, 167–176.
- Habashi, F., 1987. One hundred years of cyanidation. *CIM Bulletin* 80, 108–114.
- Harrison, A.P., 1983. Process for detoxification, U.S. Patent 4,417,987.
- Hidaka, H., Nakamura, T., Ishizaka, A., Tsuchiya, M., Zhao, J., 1992. Heterogeneous photocatalytic degradation of cyanide on TiO_2 surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 66, 367–374.
- Knorre, H., Griffiths, A., 1984. Cyanide detoxification with hydrogen peroxide using the Degussa process. *Proceedings of the Cyanide and the Environment Conference*, Tucson, Arizona.
- Mathre, O.B., DeVries, F.W., 1981. Destruction of cyanide in gold and silver mine process water. *Proceedings of the Annual Meeting of the Metallurgical Society of the AIME*, Chicago, Illinois.
- McNulty, T.P., 2001. Comparison of alternative extraction lixiviants. *Mining Environmental Management* 9, 38–39.
- Mihaylov, B.V., Hendrix, J.L., 1993. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 72, 173–177.
- Monteagudo, J.M., Rodriguez, L., Villasenor, J., 2004. Advanced oxidation processes for destruction of cyanide from thermoelectric power station waste waters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 117–125.
- Mudder, T.I., 1987. Microbial treatment of industrial and hazardous wastes. In: Mudder, T.I., Botz, M. (Eds.), *The Cyanide Monograph*, second ed. Mining Journal Books, London, UK.
- Mudder, T. (Ed.), 2001. *The Cyanide Guide (Mining Environmental Management, special issue)*. The Mining Journal, London, England. 45 pp.

- Mudder, T.I., Fox, F., Whitlock, J., Fero, T., Smith, G., Waterland, R., Vietl, J., 1998. The Homestake wastewater treatment process: Part 2. Operation and performance. *The Cyanide Monograph*. Mining Journal Books, London. pp. 365–388.
- Mudder, T.I., Botz, M.M., Smith, A., 2001a. *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*, second ed. Mining Journal Books, London, UK.
- Mudder, T.I., Botz, M.M., Smith, A. (co-editors), 2001b. *The Cyanide Compendium*. Mining Journal Books, London, England, 1000+ pages on CD.
- Pak, D., Chang, W., 1997. Oxidation of aqueous cyanide solution using hydrogen peroxide in the presence of heterogeneous catalyst. *Environmental Technology* 18, 557–561.
- Saterlay, A.J., Hong, Q., Compton, R.G., Clarkson, J., 2000. Ultrasonically enhanced leaching: removal and destruction of cyanide and other ions from used carbon cathodes. *Ultrasonics Sonochemistry* 7, 1–6.
- Trautman, L.L., Ommen, R., 1981. Cyanide removal testwork at Homestake gold mine, *Cyanide in Gold Mining Seminar*, Sponsored by Environment Canada, Ontario.
- Whitlock, J., Mudder, T.I., 1998. The Homestake wastewater treatment process: Part I. Design and startup of a full scale facility. In: Mudder, T.I., Botz, M. (Eds.), *The Cyanide Monograph*, second ed. Mining Journal Books Limited, London, UK.
- Young, C.A., Jordan, T.S., 1995. Cyanide remediation: current and past technologies. In: *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*. Great Plains/Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center, Kansas State University, Kansas.